Fakultät für Naturwissenschaften
Institut für Elektrochemie

Untersuchung polykristalliner Übergangsmetall-Schichtoxide als Aktivmaterial für Lithium-Ionen-Batterien

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades Dr. rer. nat. der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Ulm

Vorgelegt von
Julian Philipp Wegener
aus Bremen, 2022

Dekan:
Prof. Dr. Thorsten Bernhardt

Erstgutachter:
Prof. Dr. Arnulf Latz

Zweitgutachter:
Prof. Ph.D. Carl E. Krill III

Tag der Promotion:
09. Februar 2023

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Arnulf Latz für die sehr gute Betreuung meiner externen Promotion und den regelmäßigen wissenschaftlichen Austausch, der für mich sehr hilfreich und anregend war.

Herrn Prof. Ph.D. Carl E. Krill III danke ich für die detaillierten Diskussionen über die polykristalline Struktur der untersuchten Partikel und seine Bereitschaft, sich als Zweitgutachter zur Verfügung zu stellen.

Auch freue ich mich über den guten Austausch mit weiteren Mitarbeitern des HIU, sodass ich mich die ganze Zeit mit der Arbeitsgruppe verbunden gefühlt habe.

Ich danke meinen Kollegen, Praktikanten und Vorgesetzten bei der Volkswagen AG für deren Unterstützung und den guten wissenschaftlichen und persönlichen Austausch. Hier habe ich alle Rahmenbedingungen vorgefunden, um erfolgreich promovieren zu können.

Schließlich möchte ich allen besonders danken, die einen Platz in meinem Herzen haben.

Disclaimer

Ergebnisse, Meinungen und Schlüsse dieser Publikation sind nicht notwendigerweise die der Volkswagen Aktiengesellschaft.

The results, opinions and conclusions expressed in this publication are not necessarily those of Volkswagen Aktiengesellschaft.

Kurzfassung

Aufgrund ihrer hohen spezifischen Kapazitäten werden heutzutage überwiegend Übergangsmetall-Schichtoxide, wie etwa Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid (NMC) oder Lithium-Nickel-Kobalt-Aluminium-Oxid (NCA), als Kathodenaktivmaterialien in Traktionsbatterien für automobile Anwendungen eingesetzt. Durch chemische Modifikationen werden die Energie- und Leistungsdichten gesteigert, die Lebensdauer verlängert und auch die Kosten reduziert. Aktuelle Untersuchungen zeigen jedoch, dass neben der chemischen Komposition auch die Morphologie und Kristallographie polykristalliner Sekundärpartikel die Performance des Kathodenaktivmaterials wesentlich beeinflussen. Bisher hat es aber an statistisch aussagekräftigen Informationen über die genaue kristallographische Konfiguration der polykristallinen Übergangsmetall-Schichtoxide gemangelt. Wie sich der von der kristallographischen Konfiguration abhängige, zweidimensionale Lithiumtransport in den atomaren Schichten der Kristallite auf die elektrochemische Performance der polykristallinen Sekundärpartikel auswirkt, ist bisher kaum analysiert worden. In der vorliegenden Arbeit sind deshalb zunächst NMC Sekundärpartikel mittels Elektronenrückstreubeugung (EBSD, engl. *electron backscatter diffraction*) experimentell untersucht worden, um Korrelationen zwischen morphologischen Ausprägungen und kristallographischen Charakteristika zu quantifizieren. Dabei zeigt sich insbesondere, dass die kristallographischen a-b-Ebenen der polykristallinen Sekundärpartikel überwiegend radial ausgerichtet sind und die entsprechende Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung durch die Summe zweier Gaußfunktionen approximiert werden kann. Außerdem wird die weit verbreitete Annahme, dass die kristallographische c-Achse in elongierten Primärpartikeln senkrecht zur morphologisch längsten Halbachse liegt, anhand der EBSD-Messdaten statistisch verifiziert. Um den resultierenden Einfluss der kristallographischen Textur auf die Performance des Aktivmaterials zu untersuchen, ist ein dreidimensionales elektrochemisches Modell mit anisotroper Lithiumdiffusion für einzelne polykristalline Sekundärpartikel aufgebaut worden. Dabei wurden unterschiedliche kristallographische Konfigurationen simuliert, wobei insbesondere auch die gemessene Gaußverteilung der EBSD-Messung realisiert wurde. Für geringe bis hohe Entladeraten zeigt sich jeweils ein signifikanter Unterschied in der spezifischen Kapazität zwischen polykristallinen Sekundärpartikeln, deren Primärpartikel kristallographisch zufällig orientiert sind, und Sekundärpartikeln, deren Kristallite entsprechend der gemessenen Gaußverteilung tendenziell radial ausgerichtet sind. Bei einer Entladerate von beispielsweise 1 C beträgt der durchschnittliche Unterschied etwa 5,6 % und nimmt für C-Raten von 2 und 5 auf knapp 10 % zu. Die Ergebnisse der durchgeführten Simulationen erweitern das Verständnis über den Einfluss der Kristallographie auf die Performance der Sekundärpartikel polykristalliner Übergangsmetall-Schichtoxide und komplementieren bisherige experimentelle Studien, in denen kaum zwischen kristallographischen und morphologischen Einflüssen differenziert werden kann.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis . . . . . **XVII**

1 Einleitung und Motivation **1**
1.1 Klima- und wirtschaftspolitische Rahmenbedingungen 1
1.2 Historische Entwicklung der Lithium-Ionen-Technologie 3
1.3 Bedeutung der Mikrostruktur-Modellierung von Batteriezellen 5
1.4 Einordnung in den Stand der Wissenschaft 7
1.4.1 Übergangsmetall-Schichtoxide als Aktivmaterial 7
1.4.2 Morphologie und Kristallographie polykristalliner Übergangsmetall-Schichtoxide 12
1.4.3 Lithiumtransport in Aktivmaterialien 17
1.5 Methodisches Vorgehen und Geltungsbereich der Arbeit 19

2 Grundlagen **25**
2.1 Prinzipielle Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Batterie 25
2.2 Elektronenrückstreubeugung 28
2.2.1 Prinzipielle Funktionsweise 29
2.2.2 Repräsentationen von Orientierungen 30
2.3 Varianzbasierte Sensitivitätsanalyse 33
2.3.1 Sobol-Indices 35
2.3.2 Varianzanalyse 36
2.3.3 Multipler Mittelwertvergleich 43

3 Experimentelle Untersuchungen **47**
3.1 Untersuchtes NMC622 Kathodenpulver 48
3.2 Experimentelles Vorgehen 50
3.3 Auswertung 51
3.3.1 Rekonstruktion der Kristallite aus den Rohmessdaten 53
3.3.2 Analyse der Korngrenzen 55
3.3.3 Methodenentwicklung zum Vergleich zweier Vektorfelder 58
3.4 Ergebnisse und Diskussion 61
3.4.1 Morphologie der Primärpartikel 61
3.4.2 Kristallographische Textur der polykristallinen Sekundärpartikel 72
3.4.3 Korrelation zwischen morphologischer und kristallographischer Orientierung 75
3.4.4 Untersuchung der Korngrenzen 81
3.5 Schlussfolgerungen 87

4 Modellbildung und Simulation 89
4.1 Modellbildung 89
4.1.1 Thermodynamisch konsistente Transporttheorie 90
4.1.2 Anwendung des Modells auf einzelne Sekundärpartikel 93
4.1.3 Implementierung kristallographischer Orientierungsverteilungen 97
4.1.4 Finite-Elemente-Methode 102
4.2 Netzstudie 107
4.2.1 Untersuchte Modelle 108
4.2.2 Methoden zur Verfeinerung des Netzes 109
4.2.3 Bewertungskriterien und Auswertungsmethodik 113
4.2.4 Ergebnisse und Diskussion 115
4.3 Sensitivitätsanalyse zur Identifikation von Trends 123
4.3.1 Datensätze 124
4.3.2 Auswertung 126
4.3.3 Ergebnisse und Diskussion 128
4.3.4 Schlussfolgerungen 137
4.4 Einfluss der kristallographischen Konfiguration 140
4.4.1 Vorgehensweise und Auswertung 140
4.4.2 Ergebnisse und Diskussion 141
4.4.3 Schlussfolgerungen 154

5 Zusammenfassung und Ausblick 157

Anhang 165
A.1 Analyse der EBSD Daten 165
A.2 Vorstudie 194
A.3 Netzstudie 200
A.4 Sensitivitätsanalyse 206
A.5 Weitere kristallographische Konfiguration 222

Abbildungsverzeichnis 223

Tabellenverzeichnis 227

Literaturverzeichnis 229

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abkürzungen

A.-D.-Test	Anderson-Darling-Test
AFM	Rasterkraftmikroskopie (engl. *atomic force microscopy*)
ANOVA	Varianzanalyse (engl. *analysis of variances*)
BDF	Formel für Rückwärtsdifferenzierung (engl. *backwards differentiation formula*)
BEV	batterieelektrisches Fahrzeug (engl. *battery electric vehicle*)
CMIP6	gekoppelter Modellvergleich Projektphase 6 (engl. *coupled model intercomparison project phase 6*)
CoE	Exzellenzzentrum (engl. *center of excellence*)
CV	Cyclovoltammetrie
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMC	Dimethylcarbonat
DSC	dynamische Differenzkalometrie (engl. *differential scanning calorimetry*)
EBSD	Elektronenrückstreubeugung (engl. *electron backscatter diffraction*)
EC	Ethylencarbonat
EDS bzw. EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. *energy dispersive X-ray spectroscopy*)
EELS	Elektronenenergieverlustspektroskopie (engl. *electron energy loss spectroscopy*)
EIS	elektrochemische Impedanzspektroskopie
ESM	elektrochemische Dehnungsmikroskopie (engl. *electrochemical strain microscopy*)
FAST	Fourier-Amplituden-Sensitivitätstest (engl. *fourier amplitude sensitivity test*)
FEM	Finite-Elemente-Methode
FIB	fokussierter Ionenstahl (engl. *focused ion beam*)
FVM	Finite-Volumen-Methode
GITT	galvanostatisch intermittierende Titrationstechnik

GMRES	generalisiertes minimales Residuum (engl. *generalized minimal residual*)
H_0	Nullhypothese
HAADF	ringförmiges Weitwinkel-Dunkelfeld (engl. *high-angle annular dark field*)
HadCRUT	Hadey Zentrum / Klimaforschungsabteilung Temperatur (engl. *Hadley Centre/Climatic Research Unit Temperature*)
HA	Halbachse
HFC	Fluorkohlenwasserstoff
HRTEM	hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (engl. *high-resolution transmission electron microscopy*)
IPCC	zwischenstaatlicher Ausschuss für Klimaänderungen (engl. *Intergovernmental Panel on Climate Change*)
LCO	Lithium-Kobalt-Oxid
LMO	Lithium-Mangan-Oxid
LNO	Lithium-Nickel-Oxid
MSE	mittlerer quadratischer Fehler (engl. *mean square error*)
NCA90	Lithium-Nickel-Kobalt-Aluminium-Oxid $Li[Ni_{0.90}Co_{0.09}Al_{0.01}]O_2$
NCA	Lithium-Nickel-Kobalt-Aluminium-Oxid
NCTa90	Lithium-Nickel-Kobalt-Tantal-Oxid $Li[Ni_{0.90}Co_{0.09}Ta_{0.01}]O_2$
NMC	Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid
NMC111	Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid $Li[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}]O_2$
NMC622	Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid $Li[Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}]O_2$
NMC811	Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid $Li[Ni_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}]O_2$
P2D	pseudo-zweidimensional
PDE	partielle Differentialgleichung
PFC	Perfluorcarbon, auch perfluoriertes Kohlenwasserstoff
PITT	potentiostatisch intermittierende Titrationstechnik
p-Wert	Irrtumswahrscheinlichkeit
QBSD	Vier-Quadranten-Rückstreu-Elektronendetektor
RMSE	Quadratwurzel der mittleren Fehlerquadrate (engl. *root-mean-square error*)
ROI	Bereich von Interesse (engl. *region of interest*)
SAED	Elektronenbeugung im ausgewählten Bereich (engl. *selected area electron diffraction*)

SA	Sensitivitätsanalyse
SEM	Rasterelektronenmikroskopie (engl. *scanning electron microscopy*)
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskopie (engl. *scanning transmission electron microscopy*)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie (engl. *transmission electron microscopy*)
TXM	Transmissionsröntgenmikroskopie (engl. *transmission X-ray microscopy*)
UNEP	Umweltprogramm der Vereinten Nationen (engl. *United Nations Environment Programme*)
UNFCCC	Klimarahmenkonvention der Vereinten Nationen (engl. *United Nations Framework Convention on Climate Change*)
WMO	Weltorganisation für Meteorologie (engl. *World Meteorological Organization*)
XANES	Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (engl. *X-ray absorption near edge structure*)
XAS	Röntgenabsorptionsspektroskopie (engl. *X-ray absorption spectroscopy*)
XRD	Röntgenbeugung (engl. *X-ray diffraction*)

Griechische Symbole

α, β, γ	Winkel
α°	Signifikanzlevel von 0,05
α_a, α_c	anodischer bzw. kathodischer Transferkoeffizient
$\Delta\alpha^\circ$, $\Delta\alpha$	Missorientierungswinkel im Sinne der Abbildung 3.8
α_i	Effekt des Faktors X_a in der Faktorstufe i
β_j	Effekt des Faktors X_b in der Faktorstufe j
$(\alpha\beta)_{ij}$	Wechselwirkungseffekt der Faktoren X_a und X_b mit den Faktorstufen i bzw. j
χ	Chi-Quadrat-Verteilung
δ_{ij}	Kronecker-Delta
ε_{ijk}	Residuum
η_s	Überpotential
κ	ionische Leitfähigkeit
μ	chemisches Potential

μ_1, μ_2	Mittelwerte der gefitteten Summe zweier Normalverteilungen
ν	Freiheitsgrad
ϕ	Azimutwinkel der Kugelkoordinaten
ϕ_e, ϕ_s	elektrisches Potential im Elektrolyten bzw. im Aktivmaterial
φ_1, Φ, φ_2	Bunge-Winkel
φ	elektrochemisches Potential
ρ_NMC	Dichte von NMC
ρ_el	Ladungträgerdichte
σ	elektrische Leitfähigkeit
σ_1, σ_2	Standardabweichungen der gefitteten Summe zweier Normalverteilungen
θ	Polarwinkel der Kugelkoordinaten
Γ_D, Γ_N	Rand des Gebiets Ω mit Dirichlet bzw. Neumann Randbedingung
Ω	Gebiet in $\mathbb{R}^d$

Lateinische Symbole

a, b, c	Gitterparameter der hexagonalen Einheitszelle
$\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$	Basisvektoren der hexagonalen Einheitszelle
$\vec{a}^\star$	reziproker Gittervektor
c_0	initiale Lithium-Ionen-Konzentration
c_1, c_2	Vorfaktoren der gefitteten Summe zweier Normalverteilungen
c_e, c_s	Lithium-Ionen-Konzentration im Elektrolyten bzw. im Aktivmaterial
$c_\mathrm{s}^\mathrm{max}$	maximale Lithium-Ionen-Konzentration im Aktivmaterial
df	Freiheitsgrad
$\vec{e}_1$, $\vec{e}_2$, $\vec{e}_3$	Basisvektoren eines Koordinatensystems
i	Teilchenfluss
i_0	Vorfaktor beim Bulter-Volmer-Fluss für eine Lithiumelektrode
i_{00}	Vorfaktor beim Bulter-Volmer-Fluss für NMC
i_se	Bulter-Volmer-Fluss
$\vec{j}$	elektrische Stromdichte
$\vec{j}_\mathrm{e}$, $\vec{j}_\mathrm{s}$	elektrische Stromdichte im Elektrolyten bzw. im Aktivmaterial
k_a, k_c	anodische bzw. kathodische Reaktionsratenkonstante
$\vec{n}$	Flächennormale

n_r, n_θ, n_ϕ	Anzahl der Segmente in Richtung der Kugelkoordinate r, θ bzw. ϕ
p°, p', $p^\star$, p	Wahrscheinlichkeitsverteilungen für die Missorientierungswinkel $\Delta\alpha^\circ$ und $\Delta\alpha$
q	Quaternion
r	radiale Kugelkoordinate
r_{sphere}	Kugelradius
t	Zeit
t_+	Überführungszahl der Kationen
u	Lösungsfunktion einer Differentialgleichung
$\vec{u}$	Vektor des Vektorfeldes $U \subset \mathbb{R}^3$
v	Testfunktion
$\vec{v}$	Vektor des Vektorfeldes $V \subset \mathbb{R}^3$
w	Ansatzfunktion
z_+, z_-	Ladungszahl eines Kations bzw. Anions
A_{CC}	elektrisch kontaktierte Fläche des Sekundärpartikels
D_{e}, D_{s}	Diffusionskoeffizient im Elektrolyten bzw. im Aktivmaterial
F	Faraday-Konstante
I	elektrische Stromstärke
I_{applied}	angelegte elektrische Stromstärke
L_{seg}	Höhe des abgeschnittenen Kugelsegments
L_{sep}	Dicke der Separatorregion
L_x, L_y	Länge in Richtung x bzw. y
MS	mittleres Summenquadrat
$\vec{N}_+$	Lithium-Ionen-Fluss
$\vec{N}_{+,\mathrm{e}}$, $\vec{N}_{+,\mathrm{s}}$	Lithium-Ionen-Fluss im Elektrolyten bzw. im Aktivmaterial
P_{e}, P_{g}	Umfang einer Ellipse bzw. eines Korns
Q_{m}	Massenspezifische Kapazität
R	universelle Gaskonstante
$R_{(\cdot)}$	Rotationsmatrix
S	Sensitivitätsindex
SS	Summenquadrat
T	Temperatur

U	elektrische Spannung
U_0	Leerlaufspannung des Aktivmaterials
V_{sp}, V_{pp}	Volumen eines Sekundärpartikels bzw. eines Primärpartikels
X_i	Faktor i
Y	Zielvariable

1 Einleitung und Motivation

1.1 Klima- und wirtschaftspolitische Rahmenbedingungen

Der derzeitige Klimawandel stellt eine der größten Herausforderungen der Menschheitsgeschichte dar. Verglichen mit der vorindustriellen Periode zwischen 1850 und 1900, liegt die von Menschen verursachte Erwärmung der globalen Oberflächentemperatur bei etwa 1,02 °C [1]. Dabei ist der Trend mit etwa 0,215 °C pro Jahrzehnt weiter stark steigend [2]. Bei einer ausbleibenden Trendwende des globalen Temperaturanstiegs wird bereits zwischen 2030 und 2052 die 1,5 °C Marke des Pariser Klimaabkommens erreicht [3].

Die Entwicklung der jährlich gemittelten globalen Oberflächentemperatur seit 1850 ist in der Abbildung 1.1 dargestellt. Dabei ist die Änderung der jährlich gemittelten globalen Oberflächentemperatur relativ zum Durchschnitt des vorindustriellen Zeitraums von 1850 bis 1900 auf der vertikalen Achse aufgetragen. Die horizontale Achse bildet den Zeitraum von 1850 bis 2020 ab, wobei die letzten Daten im Jahr 2019 erfasst wurden. Der schwarze Graph zeigt die gemessenen HadCRUT4.6 Daten [4, 5], während der gepunktete und der gestrichelte Graph sowie deren 90 % Konfidenzintervalle auf CMIP6 (engl. *Coupled Model Intercomparison Project Phase 6*) Simulationen [6] beruhen. Den gestrichelt dargestellten Daten liegt ein Modell zugrunde, das sowohl den menschlichen als auch den natürlichen Einfluss auf die Erwärmung der Oberflächentemperatur berücksichtigt. Dahingegen zeigt der gepunktete Graph die Änderung der globalen Oberflächentemperatur, die ausschließlich auf natürliche Effekte zurückzuführen ist.

In der Erdgeschichte gab es immer wieder natürliche Schwankungen der globalen Oberflächentemperatur, doch der Temperaturanstieg im 20. und 21. Jahrhundert ist eindeutig anthropogenen Ursprungs [8]. Insbesondere durch den vom Menschen verursachten Ausstoß von Aerosolen sowie Treibhausgasen, wie etwa die sechs im Kyoto Protokoll genannten Gase Kohlenstoffdioxid (CO_2), Methan (CH_4), Distickstoffmonoxid (N_2O), Fluorkohlenwasserstoffe (HFCs), Perfluorcarbone (PFCs) und Schwefelhexafluorid (SF_6) [9], wird das Gleichgewicht des natürlichen Treibhauseffekts aus der Ruhe gebracht und die Energiebilanz in der Atmosphäre derart verschoben, dass sich die oberflächennahen Luftschichten erwärmen [10]. Dabei ist allein der Ausstoß von Kohlenstoffdioxid in die Atmosphäre von 1750 bis 2021 von knapp 280 ppm [11] auf etwa 415 ppm [12] stark gestiegen.

Mit dem Klimawandel steigt jedoch nicht nur die globale Oberflächentemperatur, sondern auch eine Vielzahl extremer Wetterereignissen ist auf den von Menschen verursachten Klimawandel zurückzuführen – wie etwa extreme Hitzewellen, Starkniederschlagereignisse, Dürren und Waldbrände [13]. Ein weiteres stark ausgeprägtes Phänomen, das auf die steigenden Temperaturen und den Klimawandel zurückzuführen ist, ist der steigende Meeresspiegel, der in vielen Regionen der Welt zu Überschwemmungen von Küstengebieten führt und Lebensraum für Menschen, Flora und Fauna zerstört [13].

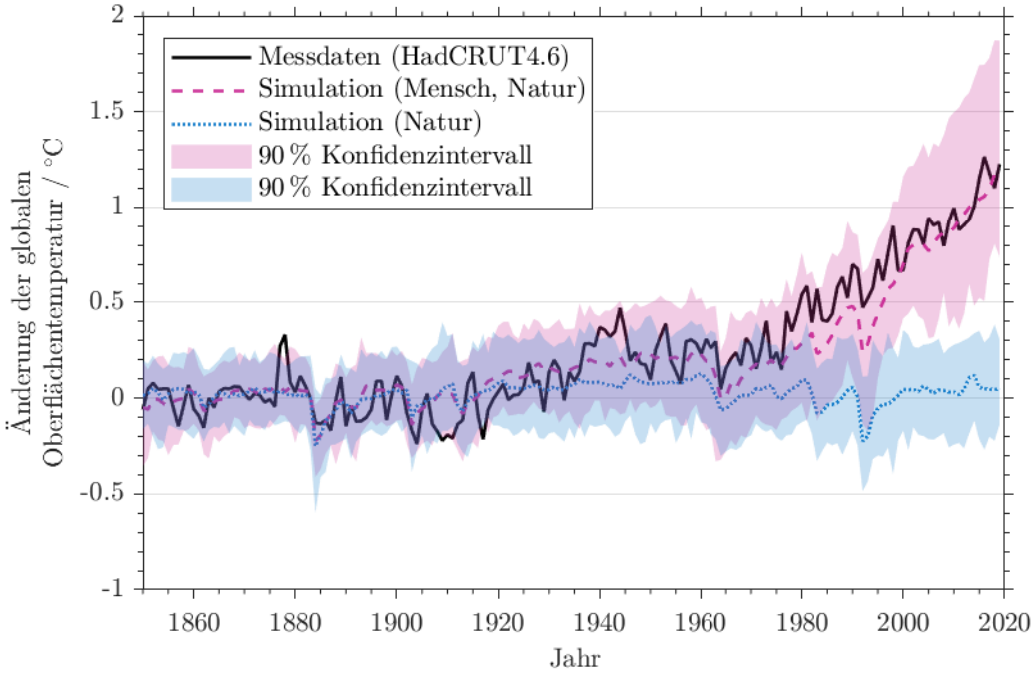


Abbildung 1.1: Entwicklung der globalen mittleren Oberflächentemperatur der Erde relativ zum Durchschnitt des vorindustriellen Zeitalters (1850-1900), nach [7, 8]

Der Klimawandel und dessen Folgen werden seit vielen Jahrzehnten durch detaillierte wissenschaftliche Studien untersucht. Durch die Erkenntnisse aus unterschiedlichen Teilgebieten der Klimaforschung ergibt sich ein umfassendes Bild von den Entwicklungen und Zusammenhängen sowie dem Einfluss des Menschen auf den derzeitigen Klimawandel.

Mit zunehmender Ausprägung und Wahrnehmung des Klimawandels rückten die Veränderungen stärker ins klima- und wirtschaftspolitische Bewusstsein. Als Folge wurden im Verlaufe der letzten Jahrzehnte einige internationale Vereinigungen gegründet, Klimaabkommen beschlossen und Maßnahmen zum Klimaschutz umgesetzt. So wurde beispielsweise 1988 der zwischenstaatliche Ausschuss für Klimaänderungen (IPCC, engl. *Intergovernmental Panel on Climate Change*) von der Weltorganisation für Meteorologie (WMO, engl. *World Meteorological Organization*) und dem Umweltprogramm der Vereinten Nationen (UNEP, engl. *United Nations Environment Programme*) gegründet. Die Aufgabe des IPCC ist es, politische Entscheidungsträger über wissenschaftliche Erkenntnisse bezüglich des Klimawandels sowie dessen Auswirkungen und Risiken zu informieren und über Möglichkeiten der Anpassung und Abmilderung aufzuklären [14]. Der IPCC veröffentlichte 2014 im Vorfeld der Pariser Konferenz zur Klimarahmenkonvention der Vereinten Nationen (UNFCCC, engl. *United Nations Framework Convention on Climate Change*) ihren fünften Weltklimabericht [10]. Auf der Basis dieses Berichts wurde 2015 das Pariser Klimaabkommen beschlossen, bei dem sich die Staaten dazu verpflichten, den Anstieg der globalen mitt-

leren Oberflächentemperatur bis zum Jahr 2100 auf maximal 2,0° im Vergleich zum vorindustriellen Zeitalter zu beschränken, wobei ein Temperaturanstieg von weniger als 1,5° angestrebt wird [15].

Von politischen und gesetzlichen Rahmenbedingungen abgesehen (z.B. CO_2 Emissionshandel, EU CO_2 Flottenemissionen für Automobilhersteller, Zulassungsverbote von Autos mit Verbrennungsmotor in einigen Staaten), verpflichtete sich die Volkswagen AG 2018 als erster Automobilhersteller zur Einhaltung der Pariser Klimaziele [16]. Dementsprechend beabsichtigt der Volkswagen Konzern, spätestens bis zum Jahr 2050 eine CO_2 neutrale Bilanz vorzuweisen [16]. Um dies zu erreichen, sollen beispielsweise die Ressourceneffizient der Produktion gesteigert, mehr Energie aus erneuerbaren Energiequellen gewonnen und Maßnahmen zur CO_2-Abscheidung und -Verwendung realisiert werden [17]. Als weiteren Beitrag zum Klimaschutz möchte die Volkswagen AG ab 2040 nahezu ausschließlich batterieelektrische Fahrzeuge produzieren [18], da deren Klimabilanz – sofern sie mit Strom aus erneuerbaren Energiequellen geladen werden – wesentlich nachhaltiger ist als diejenige von Verbrennerfahrzeugen [19, 20].

Aufgrund der neuen strategischen Ausrichtung, zukünftig fast ausschließlich batterieelektrische Fahrzeuge produzieren zu wollen, hat die Volkswagen AG 2019 beschlossen, selbst in die Batteriezellfertigung einzusteigen [21]. So wurde das *Center of Excellence Batterie* (CoE Batterie) in Salzgitter gegründet, in dem eine Pilotlinie für die eigene Batteriezellfertigung aufgebaut und 2019 in Betrieb genommen wurde [22]. Das CoE Batterie betreibt dabei Entwicklungsarbeit im Bereich der Zellfertigung, der Zellchemie und des Recyclings [23]. Bis 2030 beabsichtigt die Volkswagen Gruppe, allein in Europa sechs Fabriken zur Batteriezellfertigung aufzubauen, die insgesamt Batteriezellen im Umfang von 240 GWh fertigen können [24].

Vor dem Hintergrund der ehrgeizigen klimapolitischen Ziele und dem resultierenden technischen Anspruch an zukünftige Batteriesysteme für automobile Anwendungen befasst sich die vorliegende Arbeit mit polykristallinen NMC Materialien als Aktivmaterial für Lithium-Ionen-Zellen. Damit soll ein Beitrag zur Weiterentwicklung des Kathodenmaterials von Lithium-Ionen-Batterien geleistet werden, damit der Mobilitätssektor schneller elektrifiziert und der Anstieg der globalen Oberflächentemperatur reduziert werden kann.

1.2 Historische Entwicklung der Lithium-Ionen-Technologie

Grundsätzlich gibt es eine Vielzahl verschiedener Batterietechnologien, die sich insbesondere durch die Wahl unterschiedlicher Materialien für die Anode, Kathode und den Elektrolyten unterscheiden. Bei vielen Materialien sind die elektrochemischen Reaktionen irreversibel, sodass sie nur für primäre Batteriezellen genutzt werden können. Sind die elektrochemischen Prozesse dagegen reversibel, können wiederaufladbare sekundäre Zellen gefertigt werden. Gegenüber Sekundärbatterien anderer Materialsysteme besitzen Lithium-Ionen-Zellen besonders hohe Leistungs- und Energiedichten. Dies ist insbesondere darauf zurückzuführen, dass Lithium in der elektrochemischen Spannungsreihe das Element mit dem negativsten Standardpotential und zudem noch eines der leichtesten Elemente ist [25, 26]. Darüber hinaus weisen Lithium-Ionen-Zellen eine

vergleichsweise lange Lebensdauer auf [27]. Aus diesen Gründen haben sich Lithium-Ionen-Batterien schnell im Bereich der Unterhaltungselektronik etabliert und stellen heutzutage auch für batterieelektrische Fahrzeuge das bevorzugte elektrochemische Energiespeichersystem dar [28].

Die Forschung an sekundären Batteriezellen, die später in der Realisierung von wiederaufladbaren Lithium-Ionen-Batterien mündete, begann in den 1970er Jahren und erreichte ihren vorläufigen Höhepunkt 2019 in der Verleihung des Chemie Nobelpreises an M. Stanley Whittingham, John B. Goodenough und Akira Yoshino, die wichtige Meilensteine bei der Kommerzialisierung erreichen konnten [29]. Darüber gibt es eine Vielzahl guter wissenschaftlicher Übersichtsartikel, die detaillierte Einblicke in die historische Entwicklung von sekundären Lithium-Ionen-Zellen bieten, wobei vor allem auf Li et al. [30], Blomgren [31], Whittingham [32] sowie Tarascon und Armand [27] verwiesen wird.

Im Folgenden werden die wesentlichen Schritte kurz skizziert, die zur Entwicklung der Lithium-Ionen-Batterien geführt haben, und insbesondere die Beiträge der Nobelpreisträger dargestellt. In den 70er Jahren gehörten Armand und Steele zu den ersten, die das Konzept von Interkalationselektroden für Lithiumbatterien vorschlugen [27, 33] und somit die Entwicklung wiederaufladbarer Lithium-Ionen-Zellen einleiteten. Zunächst bestand die Herausforderung darin, ein geeignetes Kathodenmaterial für wiederaufladbare Lithium-Ionen-Batterien zu finden, während als Anode noch metallisches Lithium verwendet wurde. Einen entscheidenden Durchbruch gelang M. Stanley Whittingham während seiner Tätigkeit bei Exxon in den frühen 70er Jahren mit den Entdeckung von Titandisulfid (TiS_2) als geeignetes Interkalationsmaterial [34, 35, 36, 37]. Durch den schichtartigen Aufbau von TiS_2 wies die Interkalationsreaktion ein hohes Maß an Reversibilität auf und besaß eine hohe Kapazität von etwa $240\,\mathrm{mAh\,g^{-1}}$ [30]. Jedoch gab es noch einige Sicherheitsprobleme im Umgang mit TiS_2. Zudem lieferten diese Zellen nur eine verhältnismäßig geringe Spannung von etwa $2\,\mathrm{V}$ [36].

Ned Godshall et al. verwendeten $LiCoO_2$ als Kathode [38, 25] und realisierten somit erstmalig Spannungen im Bereich von $4\,\mathrm{V}$ für reversible Interkalationsmaterialien. Dabei mussten sie die Batterie jedoch bei sehr hohen Temperaturen betreiben, da sie geschmolzenes Salz als Elektrolyten einsetzten. Fast zeitgleich veröffentlichten Mizushima et al. aus der Arbeitsgruppe von John B. Goodenough ihre wissenschaftliche Arbeit, bei der sie eine Batteriezelle mit $LiCoO_2$ als Kathode in Verbindung mit einem organischen Elektrolyten bei Raumtemperatur betrieben [39, 40, 41]. Die Arbeitsgruppen zeigten in den genannten Arbeiten, dass statt Kobalt auch Nickel verwendet werden kann. Somit etablierten sie die Materialklasse der Übergangsmetall-Schichtoxide als Interkalatinsmaterialien für Batteriekathoden. Sie stellt heute noch die wichtigste Materialklasse für modernste Lithium-Ionen-Batterien dar.

Da sich bei Lithium-Metall-Anoden Dendriten ausbilden können und somit Kurzschlüsse verursacht werden, bestand die Notwendigkeit, zuverlässigere Anodenmaterialien zu verwenden. So realisierten Murphy et al. [42] sowie später Lazzari und Scrosati [43] jeweils mit Wolframdioxid (WO_2) erstmals Anoden, die wie einige Kathodenmaterialien ebenfalls auf einem Interkalationsmechanismus basieren. Die resultierenden

Batteriezellen mit einer WO_2 Anode und einer TiS_2 Kathode zeigten eine entsprechend hohe Reversibilität und Zuverlässigkeit, jedoch erreichten sie nur Spannungen von etwa 2,0 V [43]. Zudem besitzt das Wolframdioxid nur eine geringe Kapazität von $125\,\mathrm{mAh\,g^{-1}}$ [30].

Im Jahr 1987 gelangen Akira Yoshino et al. [44] mit einer neuartigen, kohlenstoffbasierten Anode und einem Elektrolyten aus Propylencarbonat und Diethylcarbonat der finale Durchbruch, der die weite Verbreitung der Lithium-Ionen-Technologie bewirkte. Die Anode lieferte eine hohe reversible Kapazität von etwa $200\,\mathrm{mAh\,g^{-1}}$ und der Elektrolyt blieb auch bei hohen Spannungen stabil, sodass eine Lithium-Ionen-Zelle mit $LiCoO_2$ als Kathode realisiert werden konnte [44]. Dieses Batteriesystem wurde schließlich 1991 von Sony kommerzialisiert, wobei die wiederaufladbaren Batterien eine Energiedichte von $220\,\mathrm{Wh\,L^{-1}}$ bzw. eine spezifische Energie von $98\,\mathrm{Wh\,kg^{-1}}$ aufwiesen [45]. Aufgrund dieser hohen Energie, des hohen Maßes an Sicherheit und der hohen Reversibilität der Interkalationsreationen verbreitete sich diese Art der Lithium-Ionen-Zellen sehr schnell im Bereich der Unterhaltungselektronik.

Seither haben sich die Energiedichte und die spezifische Energie auf $700\,\mathrm{Wh\,L^{-1}}$ bzw. auf $300\,\mathrm{Wh\,kg^{-1}}$ etwa verdreifacht [45]. Aufgrund der hohen Anforderungen der batterieelektrischen Fahrzeuge (BEV) bezüglich großer Reichweite, schnellem Laden, langer Lebensdauer, geringer Kosten und hoher Sicherheit stehen Lithium-Ionen-Batteriezellen weiterhin im Fokus vieler Forschungsarbeiten. Diese reichen von produktionstechnischen Fragestellungen zur Verringerung der Fertigungskosten und Erhöhung der Zellqualität über Aspekte der Mikrostruktur der Anode, des Separators und der Kathode bis hin zur Untersuchung der atomaren Struktur der Aktivmaterialien.

1.3 Bedeutung der Mikrostruktur-Modellierung von Batteriezellen

Viele experimentelle Methoden sind in ihrem Auflösungsvermögen und ihrer Sensitivität gegenüber physikalischen und elektrochemischen Größen limitiert. So können einige Phänomene und Prozesse weder in situ noch operando direkt gemessen werden. Um dennoch ein Verständnis für die zugrunde liegenden Mechanismen zu entwickeln, bedarf es einer physikalisch konsistenten mathematischen Beschreibung der elektrochemischen Prozesse. Mit den resultierenden mathematischen Modellen und entsprechenden Simulationen können Zusammenhänge untersucht und verstanden werden, sodass ein grundlegendes Verständnis von den Prozessen in einer Batteriezelle gewonnen werden kann. Auf diese Weise unterstützen theoretische Modelle innovativen Fortschritt im Bereich der Batterietechnologie.

Ein weiteres wesentliches Ziel der auf Physik basierenden Modellierung ist die Vorhersage von Trends. Dabei ist es nicht das Ziel, Messergebnisse exakt zu reproduzieren, sondern anhand von Parameterstudien Trends zu identifizieren und somit Designempfehlungen aussprechen zu können. Da die elektrochemischen Prozesse und Transportphänomene in Batteriezellen sowie weitere Mechanismen, wie etwa das thermische und mechanische Verhalten äußerst komplex sind, werden häufig Vereinfachungen in

den Modellen vorgenommen. Sofern die Modellierung konsistent aus den zugrunde liegenden physikalischen Theorien hergeleitet wird und die Grenzen der Vereinfachungen einbezogen werden, bieten entsprechende Simulationen dennoch ein hohes Maß an Vorhersagepotential.

Sowohl beim Verständnis grundlegender Mechanismen als auch bei der Identifikation von Trends bieten Simulationen den weiteren Vorteil, dass sie wesentlich günstiger und schneller sind als vergleichbare Experimente. Indem bereits im Vorfeld möglichst viele relevante Simulationen durchgeführt werden, ist es möglich, den notwendigen Umfang der Experimente zu reduzieren. Auf diese Weise brauchen letztlich nur noch die vielversprechendsten Ansätze mittels experimenteller Methoden untersucht zu werden. Vor dem Hintergrund, dass mit zunehmender Detaillierung der Fragestellungen häufig die experimentelle Komplexität steigt, lässt sich mit der Hilfe von Modellierung und Simulation der finanzielle und zeitliche Aufwand reduzieren.

Um sich dieser Vorteile von Simulationen für Batteriezellen zu eigen zu machen, wurde eine Vielzahl von physikbasierten Modellen entwickelt. Abhängig von den zu untersuchenden Phänomenen und Fragestellungen unterscheiden sie sich insbesondere hinsichtlich der verwendeten Methoden und somit auch in der Längen- und Zeitskala, die simuliert werden können. Für umfassende Informationen wird auf die Übersichtsartikel von Botte et al. [46], Franco [47] und Abada et al. [48] verwiesen. Da in der vorliegenden Arbeit das elektrochemische Verhalten einzelner Sekundärpartikel simulativ untersucht wird, wird im Folgenden nur auf ausgewählte Kontinuumsmodelle für Batteriezellen eingegangen.

Das am weitesten verbreitete Kontinuumsmodell für Batteriezellen mit porösen Elektroden wurde in den 1990er Jahren von Newman und seinen Kollegen entwickelt [49, 50, 51] und wird als Newman oder pseudo-zweidimensional (P2D) Modell bezeichnet. Ein wesentliches Merkmal ist, dass es die porösen Elektroden als Superposition einer festen und einer flüssigen Phase behandelt, wobei die Kopplung über Quellterme realisiert wird, die die Reaktionskinetik abbilden. Die Modellgleichungen in den unterschiedlichen Phasen beruhen dabei auf der Massen- und Ladungserhaltung. Dabei werden die Gleichungen und Materialeigenschaften so homogenisiert, dass der ionische Fluss in den flüssigen Phasen und der elektrische Fluss in den festen Phasen in einer kartesischen Koordinate betrachtet werden, die senkrecht zu den Ableiterfolien steht. Dahingegen wird die Diffusion der Lithiumionen in den als sphärisch angenommenen Sekundärpartikeln in der radialen Koordinate beschrieben. Da somit die mathematische Beschreibung mittels zweier Koordinaten zweier unterschiedlicher Koordinatensysteme vollzogen wird, wird dieses Modell von Newman auch als pseudo-zweidimensional bezeichnet.

Aufgrund der Homogenisierung im P2D Modell ist es jedoch nur eingeschränkt möglich, lokale Prozesse realer Mikrostrukturen zu modellieren, sodass das Modell in dieser Hinsicht an Grenzen stößt. Ohne zusätzliche Anpassungen überschätzt es beispielsweise die Ratenfähigkeit von Batteriezellen [52]. Auch das Überpotential hängt von lokalen Inhomogenitäten der Mikrostruktur ab, sodass für die Untersuchung der Lithiumabscheidung beim Laden die Mikrostruktur der Anode dreidimensional aufgelöst sein sollte [53]. Im Hinblick auf die Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit

stellt insbesondere auch die Modellannahme eines strikt radial ablaufenden Diffusionsprozesses eine erhebliche Einschränkung dar.

Aufgrund der beschriebenen Limitierungen des P2D Modells haben sich in der jüngsten Zeit thermodynamisch konsistente Modelle [54, 55] etabliert, die sich stringent aus der physikalischen Theorie der Thermodynamik ableiten und die auch außerhalb des Gleichgewichtszustandes verlässliche Ergebnisse liefern. Insbesondere können sie auf dreidimensionale Strukturen angewendet werden, sodass mit ihrer Hilfe die Prozesse in Batteriezellen auf Mikrostrukturebene untersucht werden können. Aus diesen Gründen eignen sich thermodynamisch konsistente Modelle besonders für die Untersuchung der vorliegenden Arbeit, da das anisotrope Diffusionsverhalten innerhalb polykristalliner Sekundärpartikel untersucht wird und lokale Prozesse und eine dreidimensionale Auflösung von wesentlicher Bedeutung sind. Für detailliertere Erläuterungen des thermodynamisch konsistenten Modells wird auf das Kapitel 4.1.1 sowie die genannten Referenzen verwiesen.

Für die Kontinuumsmodelle werden unabhängig von deren Dimensionalität in der Regel Finite-Elemente-Methoden (FEM) oder Finite-Volumen-Methoden (FVM) genutzt, um sie numerisch berechnen zu können. Auf diese Weise wird die Geometrie, auf der das Modell definiert ist, räumlich diskretisiert, und eine Näherungslösung kann berechnet werden. In der vorliegenden Arbeit wird die Methode der finiten Elemente verwendet, um die Simulationen durchzuführen. Dementsprechend wird auf diese Methode im Abschnitt 4.1.4 detailliert eingegangen.

1.4 Einordnung in den Stand der Wissenschaft

Aufgrund des Fokus der vorliegenden Arbeit auf polykristalline Übergangsmetall-Schichtoxide als kathodenseitiges Aktivmaterial für Lithium-Ionen-Batterien wird im Folgenden der gegenwärtige Stand der Wissenschaft bezüglich Untersuchungen an entsprechenden Materialien dargestellt und erläutert. Dabei werden insbesondere aktuelle Studien an Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid betrachtet, da die experimentellen Untersuchungen der vorliegenden Arbeit an entsprechenden Proben durchgeführt und die Materialeigenschaften in den anschließenden Simulationen mit Werten dieses Materials parametrisiert werden. Die dargestellten aktuellen Forschungsergebnisse beziehen sich dabei insbesondere auf aktuelle Trends in der Komposition der Übergangsmetall-Schichtoxide, experimentelle Möglichkeiten zur Charakterisierung der Morphologie und Kristallographie von polykristallinen Sekundärpartikeln sowie Methoden zum Messen des Lithiumtransports in den Aktivmaterialien.

1.4.1 Übergangsmetall-Schichtoxide als Aktivmaterial

Als Kathodenaktivmaterial wird bei automobilen Anwendungen derzeit überwiegend nickelreiches Übergangsmetall-Schichtoxid verwendet, da diese Materialien bereits sehr hohe spezifische Kapazitäten aufweisen [28, 56]. Zur Steigerung der Kapazität und zur Reduzierung der Gesamtkosten einer LIB spielt das Kathodenaktivmaterial eine wesentliche Rolle. Um den Anforderungen hoher Reichweite und geringerer Kosten an vollelektrische Fahrzeuge (BEV) gerecht zu werden, bedarf es weiterer Verbesserungen

der bisherigen Kathodenmaterialien [57, 28]. Hinsichtlich der Reichweite zeigen NMCs und NCAs mit Nickelanteilen von 60 % und mehr wesentlich höhere spezifische Kapazitäten. Während NMC111 eine Entladekapzität von etwa $163\,\mathrm{mAh\,g^{-1}}$ aufweist [58], sind es bei NMC811 bereits circa $203\,\mathrm{mAh\,g^{-1}}$ [58]. Somit können wesentlich größere Kapazitäten und Energiedichten in Lithium-Ionen-Batterien realisiert werden. Gleichzeitig wird der Anteil an Kobalt stark reduziert, das eines der teuersten Bestandteile einer LIB ist, und die Gesamtkosten einer Lithium-Ionen-Zelle können auf diese Weise reduziert werden [59, 60]. Zudem ist Kobalt ein Rohstoff, der teilweise unter fragwürdigen menschenrechtlichen und umweltbelastenden Bedingungen gewonnen wird, sodass eine Reduzierung der Abhängigkeit von diesem seltenen Übergangsmetall erstrebenswert ist. Aus diesen Gründen stellen NMCs und NCAs mit hohen Nickelanteilen vielversprechende Kandidaten für Kathodenmaterialien zukünftiger LIB-Generationen dar.

Die Übergangsmetall-Schichtoxide mit hohen Nickelanteilen zeigen jedoch stärkere Alterungseffekte und eine geringere thermische Stabilität als bisherige NMCs und NCAs [58, 61, 62, 63]. Um diesen Nachteilen entgegenzuwirken, werden unterschiedlichen Ansätze verfolgt. Durch das Dotieren der Übergangsmetall-Schichtoxide soll die chemische und mechanische Stabilität verbessert werden [64, 65, 66, 67, 68, 69, 70]. Gleiche Ziele sollen beispielsweise auch durch eine graduelle Änderung der Komposition in sogenannten core-shell Partikeln [45, 71, 72, 73] erreicht werden. Da diese Ansätze auch einen erheblichen Einfluss auf die kristalline und morphologische Struktur der Primärpartikel und somit auch auf das Diffusionsverhalten innerhalb eines Sekundärpartikels haben, wird im Folgenden auf einige der referenzierten Studien detailliert eingegangen.

Im Bereich der Synthese und Charakterisierung von Übergangsmetall-Schichtoxide nehmen insbesondere die Arbeitsgruppen um Yang-Kook Sun und Chong S. Yoon eine herausragende Stellung ein. Viele ihrer Arbeiten stellen Zusammenhänge zwischen der elektrochemischen Performance und der morphologischen [64, 45, 71, 67, 68, 69, 70, 72, 73] und kristallographischen [64, 65, 45, 66, 68, 69, 70, 73] Konfiguration der Sekundärpartikel her. Dabei werden u.a. unterschiedliche Nickelanteile betrachtet, der Einfluss verschiedener Dotanten untersucht, Partikel mit Konzentrationsgradienten der Übergangsmetalle bzw. core-shell Strukturen analysiert und die Abhängigkeit von Syntheseparametern wie der Lithiierungstemperatur berücksichtigt. Die aufgeführten Untersuchungen sind jeweils überwiegend oder ausschließlich experimenteller Natur.

Variation des Nickelanteils in NMC

Eine der am meisten zitierten Veröffentlichungen, an der beide oben genannten Arbeitsgruppen mitgewirkt haben, ist die Studie von Noh et al. [58], in der umfassend der Einfluss des Nickelanteils in NMC Aktivmaterialien auf die Entladekapazität, Zyklenstabilität, Gitterparameter, elektronische Leitfähigkeit, Lithiumdiffusivität und thermische Stabilität untersucht wurde. Für diese Studie wurden Aktivmaterialien mit insgesamt sechs unterschiedlichen Nickelanteilen betrachtet. Die Zusammensetzung ergibt sich dabei gemäß $\mathrm{Li[Ni_xCo_yMn_z]O_2}$ mit $x = 1/3,\ 0{,}5,\ 0{,}6,\ 0{,}7,\ 0{,}8,\ 0{,}85$, wobei y und z – abgesehen vom Fall $x = 0{,}5$, $y = 0{,}2$ und $z = 0{,}3$ – immer gleich groß

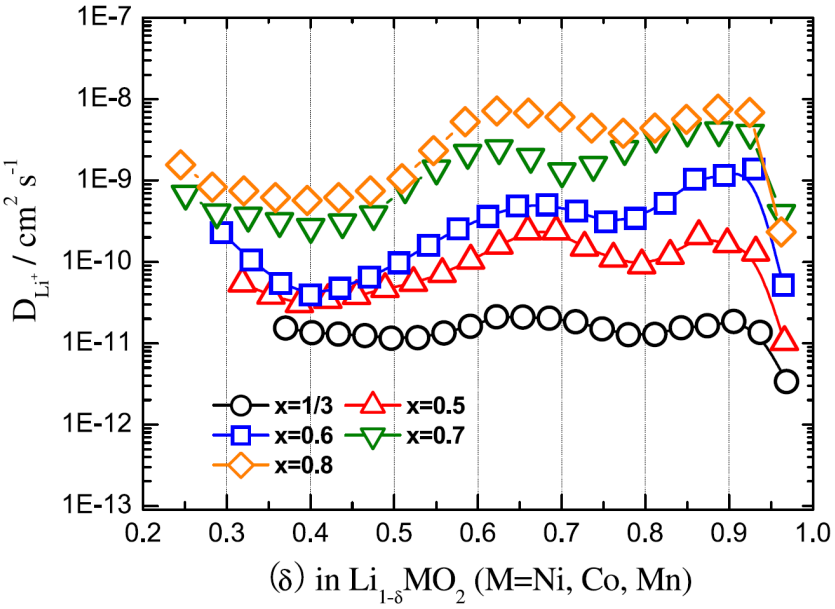


Abbildung 1.2: Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D_{Li^+} vom Lithiierungsgrad in $Li_{1-\delta}[Ni_xCo_yMn_z]O_2$ für verschiedene Nickelanteile x, aus [58]

sind. Es zeigen sich klare Zusammenhänge zwischen den genannten Parametern und dem Nickelanteil im $Li[Ni_xCo_yMn_z]O_2$. Beispielsweise wird deutlich, dass die Entladekapazität mit zunehmendem Nickelanteil von 163 mAh g^{-1} für $Li[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}]O_2$ auf 206 mAh g^{-1} für $Li[Ni_{0,85}Mn_{0,075}Co_{0,075}]O_2$ stetig steigt. Gleichzeitig ist zu erkennen, dass die Zyklenstabilität von ca. 95 % auf ca. 69 % mit steigendem Nickelanteil stark abnimmt. Die Zunahme der initialen Entladekapazität und Abnahme der Zyklenstabilität wird beispielsweise auch in einer umfassenden Studie von Ryu et al. [63] für Nickelanteile zwischen 65 % und 95 % festgestellt.

Aufgrund der Bedeutung für die vorliegende Arbeit soll an dieser Stelle aus der Studie von Noh et al. [58] explizit auf die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D_{Li^+} vom Lithiierungsgrad eingegangen werden. Die Abbildung 1.2 ist dieser Studie [58] entnommen und zeigt eindrucksvoll die entsprechende Abhängigkeit. Einerseits ist zu erkennen, dass der Diffusionskoeffizient abhängig vom Lithiierungsgrad für die jeweiligen Kathodenmaterialien um etwa eine Größenordnung schwankt. Beim $Li[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}]O_2$ sind die Schwankungen etwas weniger als eine Größenordnung, beim $Li[Ni_{0.85}Mn_{0.075}Co_{0.075}]O_2$ sind es dahingegen fast zwei Größenordnungen. Andererseits zeigen die Daten, dass der Diffusionskoeffizient vom $Li[Ni_{0.85}Mn_{0.075}Co_{0.075}]O_2$ etwa $\sim 10^3$ mal größer ist als der des $Li[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}]O_2$. Dieser starker Anstieg der Diffusivität mit dem Nickelanteil wird in der Studie von Noh et al. als eine Ursache für die sehr hohe Ratenfähigkeit des nickelreichen NMC angesehen.

Core-Shell und gradierte NMC Partikel

Die schnelle Alterung von nickelreichen Übergangsmetall-Schichtoxiden wurde in zahlreichen Studien auf eine geringe chemische und mechanische Stabilität der nickelrei-

chen Materialien zurückgeführt [63, 58, 64, 45, 66, 67, 68, 69, 70, 73]. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen an NMCs mit einem Nickelanteil von über 80 % zeigen einen H2 ↔ H3 Phasenübergang bei einer Spannung von etwa 4,2 V – somit bei starker Delithiierung des Aktivmaterials. Mit der H2 ↔ H3 Phasenumwandlung geht ein abruptes Schrumpfen des c-Gitterparameters und somit eine anisotrope Volumenänderung einher. Das Ausmaß und die geringe Reversibilität dieser Phasenumwandlung werden in diesen Studien als wesentliche Ursachen für die geringe Zyklenstabilität nickelreicher Kathodenmaterialien ausgemacht.

In ihrer Studie [45] untersuchen Kim et al. beispielsweise, welchen Einfluss eine core-shell Struktur mit einem nickelreichen Kern und einer nickelärmeren und manganreicheren Hülle auf die Performance der Kathodenmaterialien hat. Die durchschnittliche molare Zusammensetzung der core-shell Partikel entspricht dabei der Zusammensetzung eines klassischen $Li[Ni_{0.9}Mn_{0.05}Co_{0.05}]O_2$ Vergleichspartikels. Die Studie zeigt, dass zwar weiterhin die Phasenumwandlung stattfindet, sich der Prozess bei den untersuchten core-shell Partikeln jedoch über ein breiteres Spannungsintervall erstreckt und überwiegend reversibel ist. Dabei spielt die Morphologie und Kristallographie der Primärpartikel eine wesentliche Rolle. Abhängig vom Ladungszustand ändert sich das Volumen der Einheitszelle vom NMC Kristall stark anisotrop. Während der a-Gitterparameter mit abnehmender Lithiierung um etwa 2,1 % monoton abnimmt, steigt der c-Gitterparameter für das homogene $Li[Ni_{0.9}Mn_{0.05}Co_{0.05}]O_2$ Partikel zunächst bis zu einer Lithiierung von etwa 42 % um etwa 1,7 % an, bevor er abrupt um 5,6 % schrumpft [64]. Die Kristallstruktur der Übergangsmetall-Schichtoxide ist in der Abbildung 2.2 dargestellt und wird im entsprechenden Abschnitt 2.1 beschrieben.

Ryu et el. beobachteten für homogene NMCs mit Nickelanteilen von 60 % bis 95 % ebenfalls jeweils eine Änderung des a-Gitterparameters um 2,1 %, während die abrupte Änderung in c-Richtung mit zunehmendem Nickelgehalt von 2,6 % auf 6,9 % ansteigt [63]. Die Kontraktion des c-Gitterparameters wird von den Wissenschaftlern auf die H2 ↔ H3 Phasenumwandlung zurückgeführt. Bei klassischen nickelreichen Partikeln führt dies zum Auftreten von Mikrorissen innerhalb der Sekundärpartikel, die schließlich zu einer Pulverisierung der Sekundärpartikel oder zumindest zu einer Dekontaktierung und einem Eindringen des Elektrolyten mit einhergehender Elektrolytattacke führen [66, 63]. Diese Degradationsmechanismen werden bei den core-shell Partikeln von Kim et al. [45] stark unterdrückt. Die veränderte Zusammensetzung der Schale mit $Li[Ni_{0.841}Mn_{0.077}Co_{0.082}]O_2$ bewirkt, dass die Primärpartikel einerseits elongiert sind und deren längste Halbachse radial nach außen gerichtet ist, und andererseits, dass die kristallographische a-Achse der jeweiligen Primärpartikel ebenfalls radial ausgerichtet ist. Dies hat zur Folge, dass die Spannungen in der Schale insgesamt homogener und kleiner sind und gleichzeitig ein kompressibler Druck auf den Kern ausgeübt wird. Diese Zusammenhänge werden von Kim et al. [45] als Hauptursache für die verbesserte Zyklenstabilität der core-shell NMC Partikel identifiziert. Letztlich zeigt sich in Zyklisierungsexperimenten von Vollzellen mit Graphit als Anode nach 1000 Zyklen eine Restkapazität von 68 % für das homogene NMC Kathodenmaterials und von 88 % für das core-shell NMC. Weitere Studien weisen ebenfalls darauf hin, dass durch die core-shell Struktur die Morphologie und Kristallographie der Sekundärpartikel zu einer

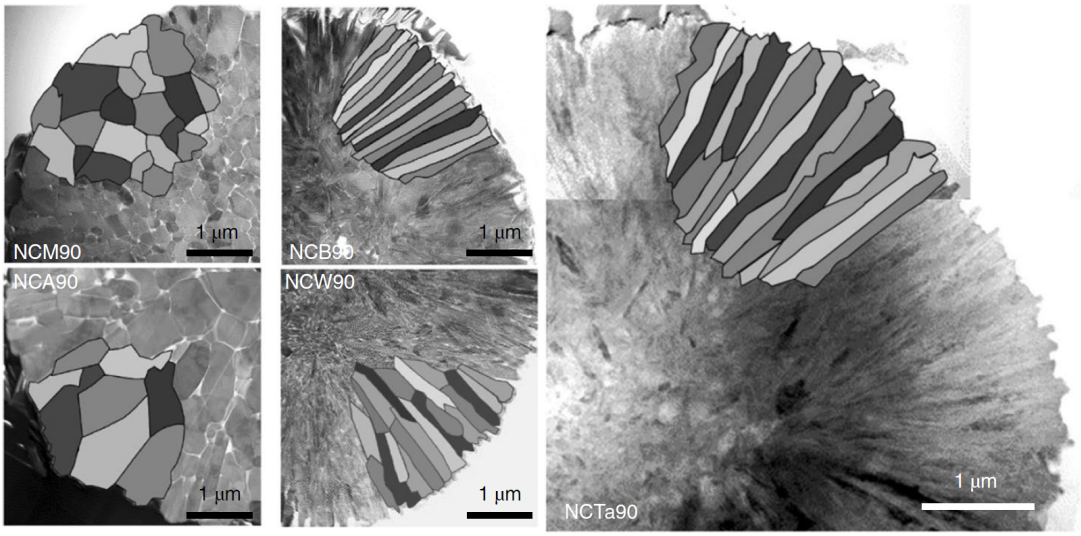


Abbildung 1.3: STEM Übersichtsaufnahmen an Querschnitten von Sekundärpartikeln aus verschieden dotierten Übergangsmetall-Schichtoxiden. Unterschiedliche Dotierungselemente beeinflussen die Morphologie der Primärpartikel wesentlich. Die Gestalt der Primärpartikel ist schematisch hervorgehoben, aus [64].

radialen Ausrichtung der Primärpartikel führt und somit die Performance verbessert wird [45, 71, 72, 73].

Dotierung

Viele Studien zeigen, dass das Dotieren von nickelreichen NMC und NCA Kathodenmaterialien zu einer Steigerung der Performance führen kann [64, 65, 66, 67, 68, 69, 70]. Als Dotierungselemente werden in diesen Studien beispielsweise Ti, Al, B, Nb, Zr, Mo und W verwendet. Bei den genannten Studien zeigt sich, dass durch das Dotieren insbesondere die mechanische und thermische Integrität der Sekundärpartikel verbessert werden, sodass eine höhere Zyklenstabilität beobachtet wird. Außerdem kann durch das Dotieren eine höhere chemische Stabilität an der Partikeloberfläche erzielt werden. In vielen dieser Studien ist zu beobachten, dass auch die Morphologie und Kristallographie der Primärpartikel stark von der Dotierung beeinflusst werden.

Eine umfassende Studie zum Einfluss von Al, B, Mn, Ta, Nb, Sb, Mo, and W Dotierungen auf die morphologische und kristallographische Struktur der Primärpartikel und die resultierende elektrochemische Performance und mechanische Stabilität der Sekundärpartikels wurde von Kim et al. durchgeführt und in *nature energy* veröffentlicht [64]. Als Referenzmaterialien dienen in der Studie das nickelreiche $Li[Ni_{0.9}Mn_{0.05}Co_{0.05}]O_2$ sowie das $Li[Ni_{0.90}Co_{0.09}Al_{0.01}]O_2$. Die Abbildung 1.3 zeigt für einige der Dotanten, wie sehr sie die Morphologie der Primärpartikel beeinflussen. Die Primärpartikel reichen dabei von nadelförmigen, radial ausgerichteten Morphologien bis hin zu Partikeln, die fast gleich große Halbachsen haben und eher zufällig angeordnet sind.

Ein Fokus der Arbeit von Kim et al. liegt auf dem Vergleich zwischen $Li[Ni_{0.90}Co_{0.09}Al_{0.01}]O_2$ (NCA90) und $Li[Ni_{0.90}Co_{0.09}Ta_{0.01}]O_2$ (NCTa90). Es zeigt sich, dass auch die Kalzinierungstemperatur die Morphologie und Kristallographie wesentlich beeinflussen, sodass schließlich das $Li[Ni_{0.90}Co_{0.09}Ta_{0.01}]O_2$, das bei 730 °C kalziniert wurde, die besten Eigenschaften aufweist. Es hat eine Entladekapazität von $229\,mAh\,g^{-1}$, während das NCTa90, das bei 850 °C behandelt wurde, eine Kapazität von nur $203\,mAh\,g^{-1}$ aufweist. Während das $Li[Ni_{0.90}Co_{0.09}Al_{0.01}]O_2$ (mit einer Kalzinierungsztemperatur von 730 °C) mit einer Entladekapazität von $225\,mAh\,g^{-1}$ einen fast identischen Wert wie das $Li[Ni_{0.90}Co_{0.09}Ta_{0.01}]O_2$ aufweist, zeigen sich im Alterungstest erhebliche Unterschiede. In einer Vollzellkonfiguration mit Graphit als Anode und bei Entladeströmen von 1 C besitzt das NCTa90 nach 1000 Zyklen noch 95 % seiner initialen Kapazität, während das NCA90 nur noch 48 % liefert. Mittels dynamischer Differenzkalometrie (DSC, engl. *differential scanning calorimetry*) zeigen Kim et al. auch eine höhere thermische Stabilität des NCTa90 gegenüber dem NCA90. Während der exotherme Peak beim NCA90 bei 191,8 °C liegt und die frei gesetzte Wärmemenge $1753\,Jg^{-1}$ beträgt, liegen die entsprechenden Werte beim NCTa bei 201,3 °C bzw. $1055\,Jg^{-1}$. Insgesamt zeigen Kim et al., dass das Dotieren von nickelreichen Übergangsmetall-Schichtoxiden von Vorteil ist, und insbesondere, dass Tantal herausragende Performancesteigerungen bewirken kann.

Die positive Wirkung von Tantal als Dotierungselement führen Kim et al. einerseits auf die bereits beschriebenen und in der Abbildung 1.3 abgebildeten Auswirkungen auf die Morphologie der Primärpartikel zurück und andererseits auf Veränderungen in der atomaren Struktur. So ist bei der Betrachtung der atomaren Struktur des $Li[Ni_{0.90}Co_{0.09}Ta_{0.01}]O_2$ zu erkennen, dass sich im NCTa Zwillingskorngrenzen und Übergitter ausbilden. Das Übergitter ist die Folge eines regelmäßigen Kationenmixens zwischen Lithiumionen und Nickelionen, bei dem die Ionen zwischen den jeweiligen Schichten getauscht werden und sich eine neue Einheitszelle mit einem doppelt so großen Gitterparameter $a^\star = 2a$ ausbildet. Durch die Übergangsmetall-Ionen in den Lithiumschichten wird die Stabilität des Gitters auch im stark delithiierten Zustand aufrechterhalten, sodass ein Zusammenbrechen verhindert und die Lebensdauer des Materials verlängert wird.

1.4.2 Morphologie und Kristallographie polykristalliner Übergangsmetall-Schichtoxide

Nachdem detailliert auf Ansätze zur Steigerung der Performance von polykristallinen Sekundärpartikeln aus Übergangsmetall-Schichtoxiden eingegangen wurde, wird an dieser Stelle beschrieben, mit welchen Methoden die Morphologie und die Kristallographie der polykristallinen Kathodenmaterialien untersucht wird. Dabei werden häufig Methoden verwendet, bei denen der Kontrast durch Beugungsphänomene, Phasenverschiebungen oder Amplitudenänderungen verursacht wird. Als Sondenpartikel werden dazu beispielsweise Elektronen oder Photonen verwendet.

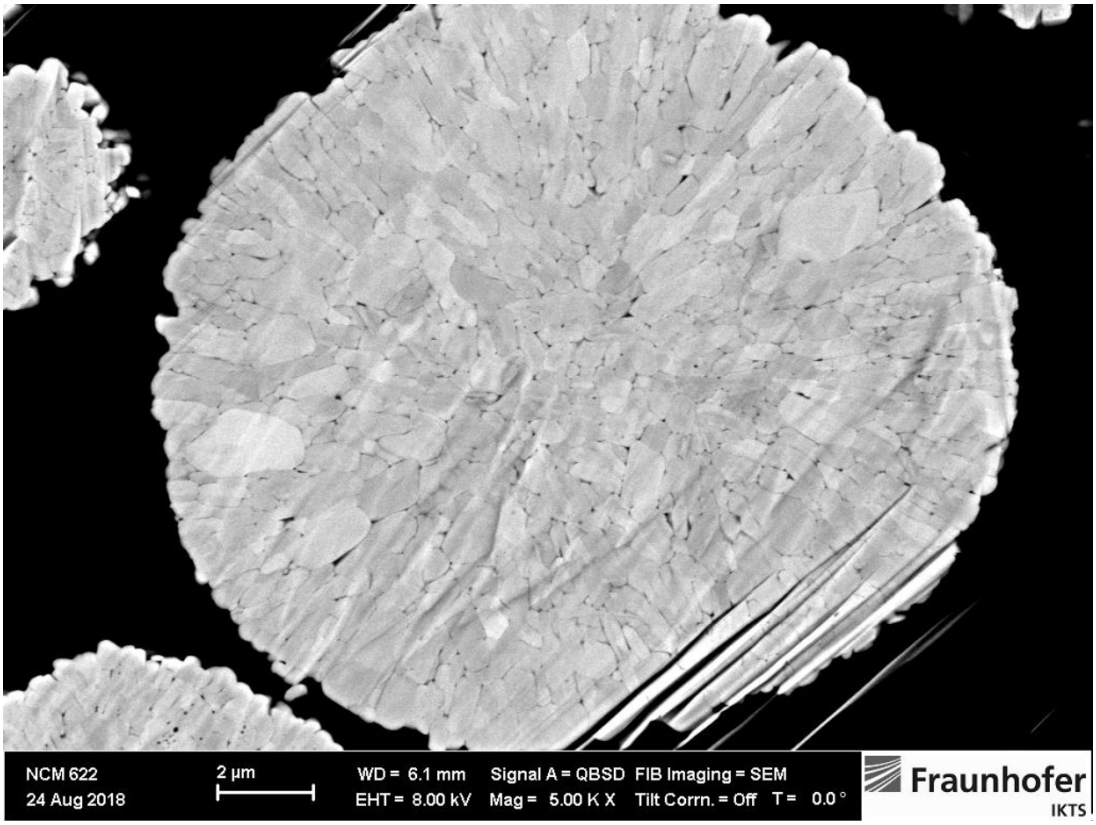


Abbildung 1.4: SEM-Aufnahme an einem Querschnitt eines $Li[Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}]O_2$ Sekundärpartikels, im Rahmen einer Beauftragung des Fraunhofer IKTS

Morphologie

Zur Betrachtung der Morphologie der Primär- und Sekundärpartikel wird bei fast allen entsprechenden Studien ein Rasterelektronenmikroskop (SEM, engl. *scanning electron microscope*) verwendet [74, 64, 75, 76, 63, 72, 69, 70, 67], wobei der Kontrast durch die Intensität der zurückgestreuten Elektronen oder der Sekundärelektronen bewirkt wird. Häufig wird zusätzlich zum SEM auch ein fokussierter Ionenstahl (FIB, engl. *focused ion beam*) eingesetzt [74, 64, 76, 63, 69, 70], um mittels Ionenstrahl Material abzutragen und somit nicht nur SEM-Bilder von Oberflächen, sondern auch von Querschnitten aufnehmen zu können. Die maximale räumliche Auflösung von SEM-Aufnahmen liegt heutzutage im Nanometerbereich [77, 78]. Die Abbildung 1.4 zeigt eine typische Aufnahme, die mittels FIB und SEM an einem Querschnitt eines polykristallinen NMC Sekundärpartikels aufgenommen wurde. Anhand der Aufnahme kann die Morphologie der Primärpartikel in Form der Größe, Form und Ausrichtung sehr gut betrachtet werden. Außerdem können mit dem SEM auch Aufnahmen von größeren Bereichen von Interesse (RIO, engl. *region of interest*) erstellt werden, sodass viele Sekundärpartikel abgebildet werden und auch deren Größe und Form betrachtet werden können.

Als weitere weitverbreitete elektronenmikroskopische Methode ist die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM, engl. *transmission electron microscopy*) zu nennen.

Im Gegensatz zum SEM werden nicht die Elektronen analysiert, die von der Probe reflektiert oder emittiert, sondern transmittiert werden. Dazu muss die Probe zunächst so präpariert werden, dass sie nur wenige hundertstel Mikrometer dünn ist [79], wobei heutzutage in der Regel ein SEM mit FIB verwendet wird. Anschließend wird die Probe ins Transmissionselektronenmikroskop eingeschleust und kann hier untersucht werden. Während beim SEM Beschleunigungsspannungen von bis zu 30 kV üblich sind [77, 78], beträgt die Beschleunigungsspannung bei einem TEM 80 kV bis 300 kV [80]. Dadurch nimmt die Wellenlänge der Elektronen erheblich ab, sodass Auflösungen von bis zu 1 Å möglich sind [80]. Diese hohe Auflösung wird insbesondere für Untersuchungen von kristallinen Proben genutzt. Beispielsweise können im hochauflösenden Modus (HR-TEM, engl. *high resolution TEM*) einzelne Atomsäulen aufgelöst werden. Um die Morphologie der Primärpartikel zu untersuchen, wird häufig der Hellfeld- [74, 64, 63, 73, 69] oder Dunkelfeldmodus [63] genutzt. Dabei wird der Kontrast über die Intensität der Elektronen erzeugt, die nahezu ungehindert (Hellfeldmodus) die Probe durchdringen können bzw. die durch die Atome in der Probe abgelenkt werden (Dunkelfeldmodus). Eine besondere Form des Dunkelfeldmodus ist die HAADF-STEM (engl. *high angle annular darf field - scanning transmission microscope*) Einstellung. Dabei wird die Probe mit einem fokussierten Elektronenstrahl abgerastert und die in einem weiten Winkel gestreuten Elektronen mit einem ringförmigen Detektor detektiert. Diese Methode ist sehr sensitiv hinsichtlich der Ordnungszahl der Elemente, da Elemente mit einer hohen Ordnungszahl die einfallenden Elektronen stärker streuen. Da zudem das TEM im Rastermodus (STEM) verwendet wird, kann auf diese Weise ebenfalls eine Auflösung von wenigen Ångström erreicht werden [80]. Diese Methode kann auch benutzt werden, um die Morphologie der Primärpartikel zu untersuchen [74], wobei für diesen Anwendungszweck eine geringere Auflösung verwendet wird als bei hochauflösenden Aufnahmen.

Da in Elektronenmikroskopen eine Vielzahl an unterschiedlichen Detektoren eingebaut sind, können viele unterschiedliche Modi genutzt und verschiedene Experimente durchgeführt werden. Häufig verfügen Elektronenmikroskope auch über Röntgendetektoren, mit denen beispielsweise auch die elementare Zusammensetzung der Probe untersucht werden kann. So wird etwa die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDS oder EDX, engl. *energy dispersive X-ray spectroscopy*) auch für Kathodenmaterialien genutzt, um Informationen über die elementare Zusammensetzung zu gewinnen [74, 75, 67, 81, 65, 82]. Eine weitere Methode, um mittels Elektronenmikroskopie die Zusammensetzung der Probe zu untersuchen, ist die Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS, engl. *electron energy loss spectroscopy*), die ebenfalls im Kontext der Erforschung von Batteriekathodenmaterialien verwendet wird [74].

Kristallographie

Um kristallographische Untersuchungen an einer Probe durchzuführen, werden häufig sehr verschiedenartige Experimente durchgeführt. Dies rührt daher, dass bei einigen Fragestellungen eine atomare Auflösung notwendig ist, bei anderen Betrachtungen jedoch ein größerer Bereich der Probe analysiert wird. Atomarer Kontrast kann beispielsweise durch HAADF-STEM oder HRTEM Untersuchungen generiert werden,

wobei der Kontrast auf Streuung bzw. Phasenverschiebung der Elektronen zurückzuführen ist. Der Kontrast, der durch Beugung am Atomgitter verursacht wird, bedarf einer großflächigeren Beleuchtung der Probe, wie beispielsweise bei SAED (engl. *selected area electron diffraction*), EBSD (engl. *electron backscatter diffraction*) oder XRD (engl. *X-ray diffraction*) Messungen.

Im Kontext von Kathodenmaterialien werden HAADF-STEM [74, 64, 75, 76, 82] und HRTEM [64, 75, 63, 81, 69, 67, 68, 71] Messungen angewendet, um die kristallographische Struktur zu untersuchen. So kann etwa analysiert werden, ob das Material eine Phasenumwandlung durchläuft und von der ursprünglichen Schichtstruktur in eine Spinell oder rock salt Phase übergeht [74, 75, 68]. Außerdem können diese Methoden verwendet werden, um Produkte von möglichen Nebenreaktionen an der Oberfläche der Sekundärpartikel zu identifizieren [74]. HAADF-STEM und HRTEM Messungen werden auch bei Übergangsmetall-Schichtoxiden durchgeführt, um Kristalldefekte wie Zwillingskorngrenzen und Kationenmixen zu erkennen [64].

Wird beim TEM vom Abbildungs- in den Beugungsmodus gewechselt, so kann von einem ausgewählten Bereich das Beugungsmuster analysiert werden. Diese Vorgehensweise wird als SAED bezeichnet und auch bei Kathodenmaterialien angewendet [67, 64, 74, 81]. So wird mit ihrer Hilfe die Raumgruppe untersucht, und die vorliegende Phase kann identifiziert werden [64, 81]. Da sich durch das Kationenmixen ein Übergitter mit einer eigenen Periodizität ausbildet, kann auch dieses im SAED Beugungsbild als zusätzlichen Punkte identifiziert werden [64]. Sind in der untersuchten Probe Zwillingskorngrenzen ausgeprägt, ist dieses im SAED Beugungsmuster durch gespiegelte Punkte zu erkennen [64].

Aufgrund der bereits beschriebenen Bedeutung der anisotropen Volumenänderung für die mechanische Stabilität der Sekundärpartikel werden in vielen Studien die Änderung des a- und c-Gitterparameters mittels XRD gemessen [74, 64, 75, 76, 63, 70, 67]. Dazu wird bei unterschiedlichen SOCs die Intensität des (110) und des (003) Reflexes in Abhängigkeit vom Beugungswinkel gemessen. Über den zum Intensitätspeak gehörenden Winkel und die Bragg-Gleichung können die Gitterparameter für die unterschiedlichen SOCs berechnet und die Änderung der Gitterparameter in Abhängigkeit vom Lithiierungsgrad bestimmt werden.

Aufgrund der richtungsabhängigen Diffusion [83, 84, 85, 82] und der anisotropen Volumenänderung [86, 71, 60] sind die Orientierungen der Kristalle innerhalb eines Sekundärpartikels hinsichtlich der elektrochemischen Performance von großer Bedeutung [76, 64, 45, 68, 66, 69, 73, 81]. Studien, die die kristallographische Orientierung der Primärpartikel betrachten, nutzen fast ausschließlich hochauflösende TEM Methoden. Da für diese Betrachtungen atomare Auflösung notwendig ist, können nur sehr kleine ROIs mit dem Transmissionselektronenmikroskop analysiert werden, sodass mit diesen Methoden nur die kristallographischen Orientierungen weniger Primärpartikel ausgewertet werden können. In vielen Studien wurden entsprechende TEM Methoden angewendet, um eine radialen Ausrichtung der a-b-Ebenen einzelner Primärpartikel zu messen [45, 81, 68, 69, 73, 66]. HRTEM Messungen stellen dabei die Projektion von Atomsäulen auf die Bildebene dar, sodass die zweidimensionale a-b-Ebene in HRTEM Bildern als Linien zu erkennen sind. In diesem Sinne bedeutet der Terminus *radial*

ausgerichtete a-b-Ebenen, dass diese Linien in den HRTEM Bildern in radialer Richtung der sphärischen Sekundärpartikel verlaufen und insbesondere, dass die c-Achse, und damit die Flächennormale, senkrecht zur radialen Richtung steht. Für weitere, detaillierte Erläuterungen der Terminologie wird auf den Abschnitt 3.3.3 verwiesen. Trotz fehlender Statistik der angewendeten Methoden wird in den genannten Studien [45, 81, 68, 69, 73, 66] von der kristallographischen Orientierung einzelner Primärpartikel auf eine grundsätzlich radiale kristallographische Textur der Sekundärpartikel geschlossen. Da diese vermeintlich kristallographisch radialen Partikel in elektrochemischen Messungen verbesserte Eigenschaften aufweisen, wird in diesen Studien der radialen Textur eine positive Auswirkung auf die Langlebigkeit und auf die kinetischen Prozesse der Sekundärpartikel zugeschrieben.

Bisher wurden kaum Versuche durchgeführt, um die kristallographischen Orientierungen aller Primärpartikel eines Querschnitts an einem Sekundärpartikel zu analysieren und somit eine umfangreichere Statistik zu erhalten. Zwar wurden teilweise EBSD-Messungen an Querschnitten von Kathoden oder Kathodenpartikeln durchgeführt [87, 88, 89, 90], jedoch wurde keine statistische Auswertung der Daten vorgenommen. Die EBSD-Messung dient dagegen fast ausschließlich dem Zweck, Aussagen darüber treffen zu können, in welchem Maße die Partikel mono- oder polykristallin sind. Zudem werden in diesen Studien die gemessenen Orientierungen nur relativ zum Laborkoordinatensystem betrachtet, sodass keine Informationen über eine mögliche radiale Ausrichtung der Kristalle gewonnen wird.

Die Studie von Kim et al. [64] trifft als erste eine grobe statistische Abschätzung über die kristallographischen Orientierungen der Primärpartikel. Für die Auswertung von TEM Beugungsbildern wird dabei die kommerzielle ASTAR Software genutzt, sodass anhand der charakteristischen Reflexe die kristallographische Orientierung der Kristallite rekonstruiert werden kann. Für Sekundärpartikel, die bei unterschiedlichen Temperaturen kalziniert wurden, ergeben sich in der Studie von Kim et al. mittels ASTAR die kristallographischen Orientierungen gemäß der Abbildung 1.5. Hier ist zu erkennen, dass die jeweiligen Sekundärpartikel binär in Bereiche unterteilt sind – einerseits in Regionen, in denen die a-b-Ebenen radial ausgerichtet sind, und andererseits in Regionen mit radial ausgerichteter c-Achse. In der Studie wird jedoch nicht beschrieben, anhand welcher Kriterien die Unterteilung vorgenommen wird. Aus der ASTAR Messung werden lediglich die Anteile radial ausgerichteter a-b-Ebenen *abgeschätzt* („estimated“ [64]), wobei die Vorgehensweise zur Abschätzung in der Publikation nicht erläutert ist. Vermutlich wird die Fläche der hervorgehobenen Bereiche, in denen die a-b-Ebenen radial ausgerichtet sind, ins Verhältnis zur gesamten Querschnittsfläche der Sekundärpartikel gesetzt. Gemäß der Abschätzung sind bei einer Kalzinierungstemperatur von 730 °C knapp 70 % der a-b-Ebenen radial ausgerichtet und der Anteil nimmt über circa 65 % und 60 % auf 25 % für Kalzinierungstemperaturen von 750 °C, 790 °C bzw. 850 °C ab. Da die Radialität lediglich durch zwei Zustände ausgedrückt wird und keine feinere Differenzierung stattfindet, die zugrunde liegende Methodik weder erläutert noch auf entsprechende Literatur verwiesen wird und auch die Berechnung der radialen Anteile nicht beschrieben ist, ist der Informationsgehalt der Untersuchung in dieser Hinsicht als eher gering einzuordnen, obwohl sie bereits

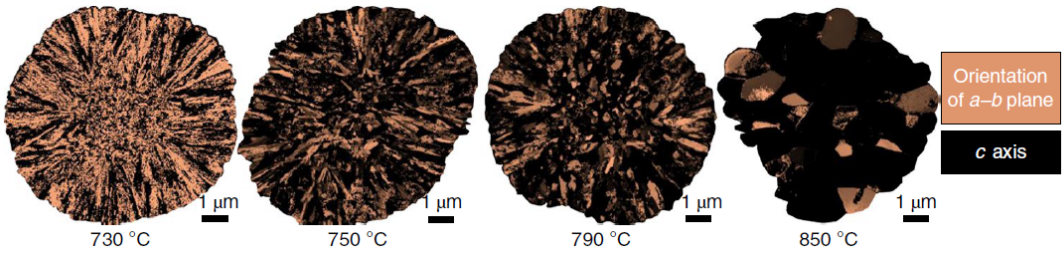


Abbildung 1.5: Mittels ASTAR ermittelte kristallographische Orientierungen der Primärpartikel für Sekundärpartikel unterschiedlicher Kalzinierungstemperaturen, aus [64]

erste statistische Züge aufweist. In einer neueren Studie der Arbeitsgruppe und den zugehörigen Zusatzinformationen findet die gleiche Vorgehensweise für ein anderes Kathodenmaterial Anwendung [67]. Jedoch finden sich auch hier keine Hinweise auf die genaue Vorgehensweise, anhand derer die Anteile abgeschätzt werden.

Auch Jung et al. [91] verwenden die ASTAR Software, um anhand von TEM Aufnahmen die kristallographische Orientierung der Primärpartikel in dotiertem NMC zu analysieren. Dabei untersuchen sie etwa $1\,\mu m^2$ große oberflächennahe Regionen an Querschnitten unterschiedlich dotierter NMC Sekundärpartikel. Die kristallographischen Orientierungen werden dabei in den typischen Falschfarben relativ zum Laborkoordinatensystem dargestellt. Hier machen sie eine überwiegend grünliche Färbung aus und die Autoren *spekulieren* („highly speculate“ [91]), dass durch die Dotierung eine Rekristallisation oder eine Unterdrückung des Kristallwachstums während des Syntheseprozesses stattfindet, sodass die abgebildeten Primärpartikel elongiert und radial ausgerichtet sind und eine ähnliche kristallographische Orientierungen aufweisen. Dadurch dass in der Studie eine etwa zweistellige Anzahl an Primärpartikeln je Messung betrachtet und eine ähnliche Falschfarbe attestiert wird, weist auch diese Studie erste Ansätze einer statistischen Auswertung auf. Mittels HRTEM wird zudem für jeweils ein Primärpartikel nachgewiesen, dass die a-Achse des dotieren NMC Kristalls radial ausgerichtet ist.

1.4.3 Lithiumtransport in Aktivmaterialien

Die Geschwindigkeit der Lithiumdiffusion kann die Performance von Lithium-Ionen-Batterien limitieren. Insbesondere die Leistungsdichte und das Schnellladevermögen von Batteriezellen sind wesentlich vom Diffusionsverhalten des Lithiums im Aktivmaterial abhängig [85, 92, 84, 93]. Aus diesem Grund ist ein umfangreiches Verständnis des Diffusionsverhaltens und die Bestimmung der Diffusivität der Aktivmaterialien für die Optimierung von Batteriezellen notwendig.

Typischerweise wird die Diffusivität von Lithium in Aktivmaterialien mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) [94, 95, 96, 93, 97], galvanostatisch intermittierender Titrationstechnik (GITT) [58, 92, 98, 94, 99, 93, 100, 97], potentiostatisch intermettierender Titrationstechnik (PITT) [99, 100, 101, 102] oder Cyclovoltammetrie (CV) [93, 103, 100] experimentell gemessen. Bei diesen Methoden wird jedoch

die Festkörperdiffusion von Lithium anhand des Verhaltens kompletter Elektroden bestimmt, sodass das beobachtete Transportverhalten nur durch einen homogenisierten, isotropen Diffusionskoeffizient näherungsweise dargestellt werden kann. Tatsächlich weisen Aktivmaterialien, wie etwa NMC und NCA, jedoch eine atomare Schichtstruktur auf (siehe Abschnitt 2.1), sodass der Lithiumtransport in entsprechenden Aktivmaterialien richtungsabhängig – also anisotrop – ist [83, 84, 85, 82]. Außerdem zeigen vergleichende Studien [93, 100, 97], dass die mittels der genannten experimentellen Methoden bestimmten Diffusionskoeffizienten für dasselbe Material mitunter um Größenordnungen variieren können. Insgesamt gestaltet sich die präzise experimentelle Bestimmung der Diffusivität von Lithium im Aktivmaterial als schwierig.

Um die aus der Morphologie und Kristallographie resultierenden Inhomogenitäten der Lithiumkonzentration in polykristallinen Sekundärpartikeln experimentell zu messen, bedarf es Techniken, die Lithium detektieren können und eine ausreichend hohe räumliche Auflösung aufweisen. Trotz der großen experimentellen Fortschritte der vergangenen Jahre, ist es weiterhin kaum möglich, die leichten Lithiumionen zwischen den Schichten aus schweren Übergangsmetallen und Sauerstoffatomen zu detektieren [82]. Nach heutigem Stand der Wissenschaft können indirekte Methoden wie die elektrochemische Dehnungsmikroskopie (ESM, engl. *electrochemical strain microscopy*) [85] und die Transmissionsröntgenmikroskopie (TXM, engl. *transmission X-ray microscopy*) [76, 104] zuverlässige Informationen über den lokalen Lithiierungsgrad innerhalb polykristalliner Sekundärpartikel aus Übergangsmetall-Schichtoxiden liefern. Bei diesen Methoden handelt es sich um in-situ Methoden, mit denen tiefe Einblicke in die Verteilung des Lithiums innerhalb des Aktivmaterials möglich sind.

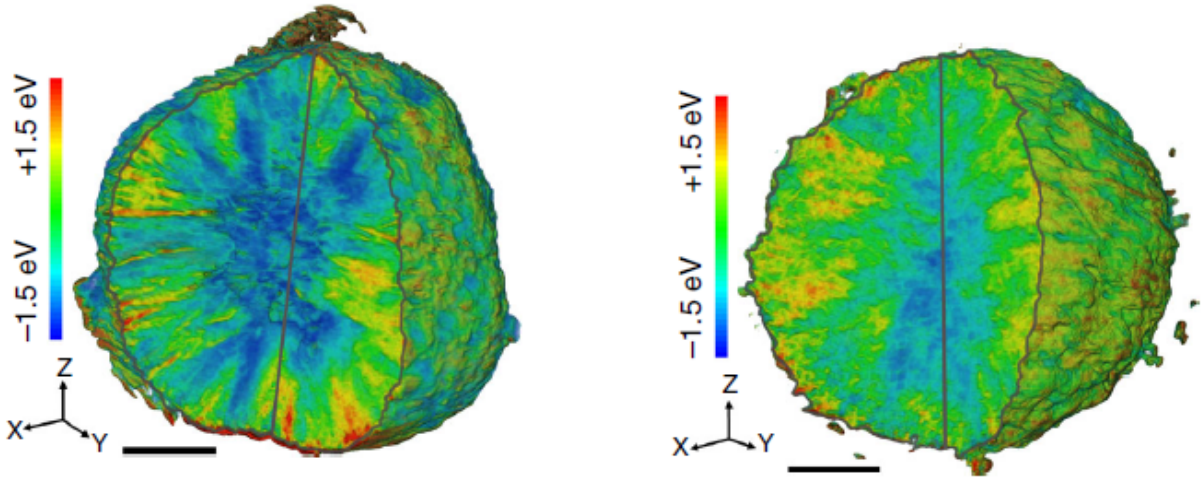
Bei der ESM wird mittels Rasterkraftmikroskops (AFM, engl. *atomic force microscope*) eine (zyklische) Spannung an das zu untersuchende Aktivmaterial angelegt, sodass die Lithiumionen in dem Material in Bewegung versetzt werden. Da das Volumen der Übergangsmetall-Schichtoxide abhängig vom lokalen Lithiierungsgrad variiert, kann das AFM die resultierende Änderung messen. Dabei kommen Modi zum Einsatz, bei denen eine konstante, aber auch eine zyklisch variierende Spannung angelegt wird. Bei der Anwendung einer periodischen Spannung können sowohl die Resonanzfrequenz als auch deren Amplitude bestimmt werden. Sie enthalten qualitative Informationen über den Transportprozess der Lithiumionen im Aktivmaterial. Durch das Abrastern der Oberfläche mittels AFM kann somit eine diffusionssensitive Karte der Probenoberfläche mit einer Auflösung von circa 100 nm erstellt werden [85]. Mit der ESM Methode haben beispielsweise Balke et al. [85] experimentell zeigen können, dass die Lithiumdiffusion in $LiCoO_2$ anisotrop ist und kein messbarer Transport in [001] Richtung senkrecht zu den Oxidschichten stattfindet. Außerdem zeigen die Resonanzamplituden in ihren Untersuchungen, dass die Diffusion von der Morphologie und Kristallographie der Primärpartikel abhängig ist und dass dementsprechend die Lithiumdiffusivität in den polykristallinen Sekundärpartikeln räumlich heterogen ist.

Durch die polykristalline Struktur der Sekundärpartikel zusammen mit der anisotropen Diffusion im NMC resultieren ebenfalls Inhomogenitäten hinsichtlich des lokalen Lithiierungsgrades innerhalb der Sekundärpartikel [105, 76, 106]. Diese Variation der Lithiumkonzentration wird in den genannten Studien mittels Transmissions-

röntgenmikroskopie (TXM) indirekt gemessen, indem sie mit der Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS, engl. *X-ray absorption spectroscopy*) kombiniert wird. Anhand des Absorptionsverhaltens der Übergangsmetalle im Bereich der Nahkante (XANES, engl. *X-ray absorption near edge structure*) kann bestimmt werden, in welcher Oxidationsstufe das jeweilige Element vorliegt und somit kann darauf geschlossen werden, ob in dem entsprechenden Bereich Lithium eingelagert ist. Die räumliche Auflösung liegt bei diesen Studien bei etwa 30 nm, wobei aufgrund der notwendigen Qualität der Röntgenstrahlung auf Synchrotronquellen zurückgegriffen wird. Um die Lithiumkonzentration in Batteriematerialien zu bestimmen, kann neben der Oxidationsstufe des Nickels [105, 76, 106, 107] auch diejenige des Mangans [104] betrachtet werden. Zur Untersuchung der Zusammenhänge zwischen der Morphologie von polykristallinen NMC811 Sekundärpartikeln und der Verteilung des Lithiums haben Xu et al. [76] die TXM zusammen mit der XAS angewendet. Dabei haben sie zwei hinsichtlich der Morphologie verschiedenartige Partikel betrachtet – einerseits ein Sekundärpartikel, das aus elongierten und radial ausgerichteten Primärpartikeln zusammengesetzt ist, und andererseits ein Sekundärpartikel, dessen Primärpartikel eher kompakt und zufällig orientiert sind. Die Abbildung 1.6 zeigt als Farbcode die jeweils gemessene Verschiebung der Absorptionsenergie der K-Kante des Nickels und somit indirekt dessen Oxidationsstufe und den Lithiumgehalt an. In beiden Fällen ist zu erkennen, dass die Lithiierung der Partikel grundsätzlich von der Oberfläche zum Partikelinneren abläuft, dies jedoch lokal unterschiedlich stark ausgeprägt ist und somit beide Partikel eine heterogene Verteilung des Lithiums aufweisen. Der Vergleich zwischen den beiden Messungen offenbart jedoch auch prinzipielle Unterschiede. Während bei der radialen Morphologie auch die Regionen hoher Nickel Valenzenergie länglich und radial ausgerichtet sind, sind im Fall zufälliger Morphologie keine vergleichbaren Tendenzen zu erkennen. Unter Berücksichtigung von TEM Aufnahmen, die den atomaren Schichtaufbau des NMC811 lokal in einzelnen Primärpartikeln zeigen, stellen Xu et al. die Hypothese auf, dass die Ladungsverteilung in den polykristallinen Sekundärpartikeln durch die kristallographische Orientierung der Primärpartikel gelenkt wird [76].

1.5 Methodisches Vorgehen und Geltungsbereich der Arbeit

Vor dem Hintergrund der klimatischen und wirtschaftspolitischen Herausforderungen bedarf es weiterer technologischer Entwicklungsschritte, sodass sich die Lithium-Ionen-Technologie nach dem Anwendungsbereich der Unterhaltungselektronik auch im automobilen Kontext durchsetzen und somit die Mobilitätswende vollzogen und dem Klimawandel entgegengewirkt werden kann. Die historische Entwicklung der Lithium-Ionen-Technologie war eine Erfolgsgeschichte, die in den 1970er Jahren begann und 1991 von Sony kommerzialisiert wurde und schließlich aufgrund seiner enormen Bedeutung für technologischen Fortschritt 2019 mit dem Chemie Nobelpreis für M. Stanley Whittingham, John B. Goodenough und Akira Yoshino honoriert wurde. Seither wurde die Technologie stetig weiterentwickelt, sodass sich die Energie- und Leistungsdichten mittlerweile etwa verdreifacht haben. Nichtsdestotrotz sind aufgrund der enormen Anforderungen elektrischer Fahrzeuge an die Traktionsbatterie weitere Verbesserungen



(a) Radiale Morphologie **(b)** Zufällige Morphologie

Abbildung 1.6: Ladungsverteilung in dem (a) radialen Partikel und (b) zufällig orientierten Partikel nach einer C/5 Laderate und einer Abschlussspannung von 4,5 V, aus [76]. Der Skalierungsbalken entspricht einer Länge von 3 µm.

im Bereich der Energie- und Leistungsdichte, der Sicherheit, Kosten und Ressourceneffizienz sowie der Lebensdauer zwingend erforderlich.

Wie im Abschnitt 1.4 ausführlich erläutert, stellt die Untersuchung der Morphologie und Kristallographie der polykristallinen Übergangmetall-Schichtoxide sowie deren Einfluss auf den Lithiumtransport und die Zellperformance einen bedeutenden Schwerpunkt heutiger Forschungsaktivitäten dar. Dabei zeigt sich jedoch, dass morphologische und kristallographische Charakteristika nicht statistisch abgesichert evaluiert werden. So wird in vielen Studien von einer radialen morphologischen Ausrichtung der Primärpartikel gesprochen [45, 68, 69, 73, 76], wobei sich deren Einschätzung lediglich auf den visuellen Eindruck von SEM- oder TEM-Aufnahmen stützt (siehe Abschnitt 1.4.2). Da solche experimentellen Abbildungen der polykristallinen Sekundärpartikel einen Intensitätskontrast liefern, handelt es sich bei den Aufnahmen lediglich um Graustufenbilder, die zudem häufig nur geringe Gradienten zwischen den einzelnen Partikeln aufweisen. Dementsprechend ist eine automatisierte, statistische Auswertung der Morphologie mithilfe der Aufnahmen nur aufwendig durchzuführen und wurde für polykristalline Sekundärpartikel bisher nicht berichtet.

Auch hinsichtlich der kristallographischen Charakterisierung der Primärpartikel polykristalliner Sekundärpartikel wird in der Literatur fast ausschließlich von vereinzelten, lokalen TEM-Aufnahmen in ausgewählten Primärpartikeln auf Regelmäßigkeit für das gesamte polykristalline Sekundärpartikel geschlossen [45, 81, 68, 69, 73, 66], sodass auch in diesem Fall keine statistische Evidenz zugrunde liegt. Lediglich die Arbeiten von Kim et al. [64], Park et al. [67] und Jung et al. [91] weisen erste Ansätze zur statistischen Auswertung der kristallographischen Orientierungen im sphärischen Kontext der Sekundärpartikel auf (siehe Abschnitt 1.4.2). Die Vielzahl der Untersuchungen, die sich insgesamt damit beschäftigen, inwiefern die Primärpartikel kristallo-

graphisch radial ausgerichtet sind, zeigt den Bedarf an entsprechenden Informationen. Die genannten Studien verweisen dabei insbesondere auf den Einfluss der kristallographischen Orientierung auf das mechanische Verhalten und die Transportprozesse des Lithiums, da sowohl die Volumenexpansion als auch die Diffusion hochgradig anisotrop sind.

Um sowohl einer fehlenden Methodik als auch der entsprechend fehlenden statistischen Informationen über morphologische und kristallographische Charakteristika in polykristallinen Übergangsmetall-Schichtoxiden Abhilfe zu leisten, wird in der vorliegenden Arbeit die EBSD-Messmethode angewendet und eine umfangreiche Auswertungsmethodik entwickelt, sodass sowohl statistisch abgesicherte Informationen über die Morphologie als auch die Kristallographie gewonnen werden können. Der experimentelle Aufwand ist dabei vergleichbar mit den etablierten, bisher genannten Methoden. Der wesentliche Vorteil besteht jedoch darin, dass die gewonnenen Messdaten nicht nur einen kontinuierlichen Messparameter (wie etwa die Intensität) darstellen, sondern dass Orientierungsinformationen für die einzelnen Kristallite gemessen werden, sodass jedem Datenpunkt dreidimensionale Orientierungsinformationen zugewiesen werden können. Auf diese Weise werden verschieden orientierte Primärpartikel nahezu diskret voneinander unterschieden, und eine automatisierte Auswertung der morphologischen Charakteristika kann für eine statistisch relevante Anzahl an Kristalliten vorgenommen werden.

Da die EBSD-Methode darauf ausgerichtet ist, kristallographische Orientierungen zu messen, kann mit demselben Datensatz auch die Kristallographie der Probe untersucht werden. Während HRTEM Messungen nur einen sehr kleinen Bereich von Interesse (ROI, engl. *region of interest*) von bis zu etwa $40\,\mathrm{nm} \times 40\,\mathrm{nm}$ [64, 75, 63] aufweisen, können mittels EBSD komplette Querschnitte an Sekundärpartikeln mit einem Durchmesser von etwa $10\,\mu\mathrm{m}$ mit einer Auflösung von circa $70\,\mathrm{nm}$ durchgeführt werden. Somit ist die Auflösung ausreichend fein, um Primärpartikel gut abzurastern, und die ROI ist hinreichend groß, um eine statistisch große Menge unterschiedlicher Primärpartikel zu messen. Für die gewonnenen Messdaten wird in der vorliegenden Arbeit eine Auswertungsmethodik entwickelt, bei der die gemessenen Orientierungen relativ zur sphärischen Gestalt der Sekundärpartikel analysiert werden. Insgesamt können somit auf Basis der EBSD-Daten statistisch signifikante Informationen hinsichtlich der kristallographischen Ausrichtung der Kristallite in den Sekundärpartikeln gewonnen werden.

In der Literatur wird häufig von dem radialen Erscheinungsbild der Primärpartikel – zusammen mit vereinzelten TEM-Aufnahmen – auf eine grundsätzliche radiale kristallographische Ausrichtung der a-b-Ebenen geschlossen [45, 81, 68, 69, 73, 66]. Jedoch gibt es bisher keine Untersuchungen, die eine Korrelation zwischen der Morphologie und Kristallographie der Primärpartikel betrachten. Aufgrund des EBSD-Datensatzes, aus dem sowohl morphologische als auch kristallographische Informationen gewonnen werden können, wird in der vorliegenden Arbeit auch die Korrelation zwischen diesen beiden Größen betrachtet.

Wie im Abschnitt 1.4.3 dargestellt, ist es äußerst aufwendig, mittels experimenteller Methoden den Lithiumtransport in Sekundärpartikeln mit einer hohen Ortsauflösung

experimentell zu untersuchen. Um diese Erkenntnisse zudem noch mit der Morphologie und Kristallographie der polykristallinen Sekundärpartikel in einen Zusammenhang zu bringen, bedarf es der Anwendung einer Vielzahl unterschiedlicher Charakterisierungsmethoden und elektrochemischer Experimente sowie Materialproben, die bei unterschiedlichen Bedingungen synthetisiert wurden. Entsprechende Untersuchungen würden zwar sehr fundamentale und umfangreiche Erkenntnisse liefern, sind aber auch mit einem kaum realisierbaren Aufwand verbunden. Um dennoch materialabhängige Trends anhand einer Vielzahl von Partikelkonfigurationen zu identifizieren, liefert die physikbasierte Modellierung eine leistungsfähige Methode, um entsprechende Untersuchungen virtuell durchzuführen und die resultierende Materialperformance abzuschätzen.

Um das Verhalten der Sekundärpartikel zu untersuchen, wird ein thermodynamisch konsistentes Transportmodell genutzt, das auf fundamentalen physikalischen Theorien basiert. Während gegenwärtige Kontinuumsmodelle von Batteriezellen den Diffusionsprozess meistens als isotrop betrachten und zudem die Prozesse häufig in reduzierter Dimensionalität dargestellt werden, wird in der vorliegenden Arbeit ein dreidimensionales Modell entwickelt, in dem die Diffusion des Lithiums in den Übergangsmetall-Schichtoxiden als anisotroper Prozess implementiert ist.

Mit dem entwickelten Modell besteht die Möglichkeit, eine Vielzahl von Parametern zu variieren, die die Morphologie, die Kristallographie und die Ausprägung der Anisotropie betreffen. Auf diese Weise kann untersucht werden, welche Parameter den größten Einfluss auf wichtige Zielgrößen, wie etwa die spezifische Kapazität haben, und ob gewisse Zusammenhänge und Trends erkennbar sind. Auf diese Weise können mögliche Optimierungspotenziale hinsichtlich der Gestaltung der Morphologie und Kristallographie beim Syntheseprozess der polykristallinen Sekundärpartikel ausgeschöpft werden.

Um die aufgezeigten methodischen Vorgehensweisen in der vorliegenden Arbeit zu entwickeln, werden zunächst im Kapitel 2 die notwendigen Grundlagen aufgezeigt und erläutert. Sie umfassen dabei sowohl die Basis für den experimentellen Teil dieser Arbeit als auch die wichtigen Grundlagen für den Modellierungs- und Simulationsteil. Dementsprechend wird die prinzipielle Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Batterie beschrieben, das Messverfahren zur Elektronenrückstreubeugung erläutert und die varianzbasierte Sensitivitätsanalyse vorgestellt.

Das Kapitel 3 beschreibt alle Details über die experimentellen Untersuchungen der Morphologie und Kristallographie der polykristallinen NMC Sekundärpartikel. Dabei werden das untersuchte Probenmaterial vorgestellt und die experimentelle Vorgehensweise beschrieben sowie die Methoden zur statistischen Auswertung der morphologischen und kristallographischen Charakteristika entwickelt. Die resultierenden Ergebnisse werden präsentiert und im Kontext des gegenwärtigen Standes der Wissenschaft diskutiert. Schließlich werden Schlussfolgerungen über die polykristallinen Sekundärpartikel und deren Charakterisierungsmöglichkeiten aus den gewonnen Erkenntnissen abgeleitet.

Im Kapitel 4 wird ein auf Physik basierendes Batteriemodell entwickelt, getestet und auf polykristallinen NMC Sekundärpartikeln angewendet. Dabei werden zunächst

das thermodynamisch konsistente Transportmodell vorgestellt und die geometrische Gestaltung des Modells beschrieben. Anschließend wird erläutert, wie die anisotrope Diffusion und die entsprechend relevanten lokalen Koordinatensysteme für die einzelnen Primärpartikel implementiert werden. Außerdem wird beschrieben, wie mithilfe der Finite-Elemente-Methode das elektrochemische Modell numerisch gelöst wird. Um eine hohe Simulationsgenauigkeit und numerische Robustheit zu erhalten, wird an dem entwickelten Modell eine Netzstudie durchgeführt. Auf diese Weise wird sichergestellt, dass das berechnete elektrochemische Verhalten auf das zugrunde liegende physikalische Modell zurückzuführen ist und keine Artefakte der numerischen Näherungsmethode beobachtet werden. Daraufhin wird eine umfangreiche Parameterstudie zusammen mit einer Sensitivitätsanalyse durchgeführt, sodass der Effekt der anisotropen Diffusion auf das elektrochemische Verhalten des Sekundärpartikels studiert werden kann und Trends identifiziert werden können. Schließlich werden konkrete Fälle kristallographischer Orientierungsverteilungen gegenübergestellt, wobei einerseits die im Abschnitt 3.4.2 experimentell gewonnenen statistischen Daten über die kristallographischen Orientierungen der Primärpartikel zugrunde gelegt werden und andererseits eine zufällige Orientierung der Kristallite angekommen wird.

Abschließend werden im Kapitel 5 die zentralen Erkenntnisse der vorliegenden Arbeit zusammengefasst sowie ein Ausblick auf mögliche anknüpfende Untersuchungen gegeben.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die notwendigen Grundlagen für das Verständnis der vorliegenden Arbeit gelegt. Daher wird zunächst die prinzipielle Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Batterie erläutert. Dabei werden die elektrochemischen Prozesse zur Umwandlung chemischer in elektrische Energie beschrieben. Des Weiteren wird im Abschnitt 2.2 ein grundlegendes Verständnis von der Elektronenrückstreubeugung (EBSD, engl. *electron backscatter diffraction*) vermittelt sowie Repräsentationen zur Beschreibung von Orientierungen und Rotationen vorgestellt. Diese Informationen sind insbesondere für das Verständnis des experimentellen Teil dieser Arbeit notwendig. Schließlich sind im Abschnitt 2.3 Methoden zur Sensitivitätsanalyse und statistischen Auswertung von Datensätzen dargestellt. Dazu wird zunächst die Methode von Sobol vorgestellt, die genutzt werden kann, um die Sensitivitäts-Indices für mathematische Modelle zu berechnen. Anschließend wird die Varianzanalyse (ANOVA, engl. *analysis of variances*) eingeführt, mit der die Signifikanz von Faktoren bei experimentellen Versuchen untersucht werden kann. Insbesondere zeigen sich beim Erarbeiten dieser Grundlagen große Ähnlichkeiten zwischen der Methode von Sobol und der ANOVA. Dementsprechend werden im Abschnitt 4.3.2 aufbauend auf der ANOVA Sensitivitäts-Indices analog zu den Sobol-Indices abgeleitet. Schließlich wird der Tukey-Kramer-Test als Methode zum multiplen Mittelwertvergleich eingeführt, um mit ihrer Hilfe Trends zwischen der Ausprägung eines Faktors und der Zielvariablen identifizieren zu können.

2.1 Prinzipielle Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Batterie

In diesem Abschnitt wird der Aufbau einer Lithium-Ionen-Batteriezelle sowie deren prinzipielle Funktionsweise beschrieben und die wesentlichen Abläufe skizziert. Eine physikalische Modellierung der Prozesse anhand zugrunde liegender Theorien wird dagegen in dem Abschnitt 4.1 erläutert. Für weitere Ausführungen, in denen auch andere Materialsysteme diskutiert werden, wird auf Veröffentlichungen von Julien et al. [108], Goodenough und Kim [109] und Yoshino et al. [110] verwiesen.

In der Abbildung 2.1 ist der schematische Aufbau einer Lithium-Ionen-Batteriezelle mit allen Komponenten visualisiert, die an den elektrochemischen Prozessen beteiligt sind. Um chemisch Energie zu speichern und elektrisch nutzen zu können, besteht die grundsätzliche Idee einer Batteriezelle darin, eine Redoxreaktion räumlich getrennt ablaufen zu lassen, sodass über den Austausch von Elektronen über einen äußeren Stromkreis Energie genutzt oder gespeichert werden kann. Dementsprechend weist die Lithium-Ionen-Batterie zwei Elektroden auf, an denen die Oxidation und die Reduktion räumlich getrennt stattfinden. Grundsätzlich gilt die Definition, dass diejenige Elektrode, an der die Reduktion abläuft, als Kathode bezeichnet wird, während an der Anode die Oxidation stattfindet. Demzufolge wechseln die Bezeichnungen der beiden Elektroden zwischen Lade- und Entladevorgängen. In der Batterieforschung hat sich jedoch durchgesetzt, die Elektroden entsprechend den chemischen Prozessen beim

Entladevorgang zu benennen und diese Bezeichnungen auch für den Ladefall beizubehalten. In der vorliegenden Arbeit wird ebenso verfahren.

Die Elektroden kommerzieller Lithium-Ionen-Batterien weisen gewöhnlich eine poröse Mikrostruktur auf, wobei sich die feste Phase aus Aktivmaterial, Binder und Leitadditiven zusammensetzt. Die Lithiumionen werden im Aktivmaterial gespeichert und über die Reduktion und Oxidation aufgenommen bzw. abgegeben. Der Binder – häufig Polyvinylidenfluorid – soll die mechanische Integrität der Struktur gewährleisten und sorgt auch für die Anhaftung an den Ableiterfolien, über die die porösen Elektroden elektrisch mit dem äußeren Stromkreis verbunden sind. Die Leitadditive – meistens unterschiedliche kohlenstoffhaltige Nanopartikel – erhöhen die elektrische Leitfähigkeit in den Elektroden und sollen eine gute elektrische Kontaktierung möglichst aller Aktivmaterialpartikel gewährleisten. In der Abbildung 2.1 ist der prinzipielle Aufbau sowie die Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Batteriezelle auf Mikrostrukturskala skizziert. Während die Sekundärpartikel der Kathode grundsätzlich eine sphärische Form aufweisen, haben die Graphitpartikel eine eher unregelmäßige Gestalt. Die Leitadditive sind in der Abbildung 2.1 durch kleine schwarze Partikel dargestellt, die in der jeweiligen Elektrode möglichst viele Partikel des Aktivmaterials leitend verbinden. Um die Abbildung übersichtlich zu gestalten, ist der Binder nicht dargestellt. Die prinzipielle Funktionsweise hinsichtlich des Lithiumionen- und Elektronenflusses ist in der Abbildung für den Entlade- und Ladefall durch gepunktete bzw. gestrichelte Pfeile visualisiert.

Die beiden Elektroden sind mechanisch und elektronisch durch einen inerten, nicht leitenden Separator getrennt, der ebenfalls eine hohe Porosität aufweist. Der Separator und die porösen Elektroden sind mit Elektrolyt getränkt, sodass ein Ionenfluss zwischen den Elektroden stattfinden kann. Als Elektrolyt wird in heutigen Lithium-Ionen-Batteriezellen häufig Lithium-Hexafluorophosphat $LiPF_6$ in einer Mischung aus organischen Flüssigkeiten gelöst, wie beispielsweise aus Ethylencarbonat (EC) und Dimethylcarbonat (DMC).

Wie im Abschnitt 1.2 beschrieben, gelang der kommerzielle Durchbruch der sekundären Lithium-Ionen-Technologie mit der Verwendung von Aktivmaterialien, in die Lithiumionen reversibel interkalieren können. So wird in heutigen Lithium-Ionen-Batterien als anodenseitiges Aktivmaterial meistens Graphit verwendet, während in der Kathode vorwiegend Übergangsmetall-Schichtoxide eingesetzt werden. In beiden Fällen lagert sich das Lithium zwischen den atomaren Schichten der Wirtsmaterialien ein. Aufgrund des Fokus der vorliegenden Arbeit auf das Aktivmaterial der Kathode ist in der Abbildung 2.2 die Kristallstruktur der $R\bar{3}m$ Raumgruppe am Beispiel von $LiCoO_2$ dargestellt. Die $R\bar{3}m$ Kristallstruktur von NMC und NCA unterscheidet sich lediglich von derjenigen des LCO, dass gemäß der jeweiligen Stöchiometrie Teile des Kobalts durch die Übergangsmetalle Nickel, Mangan und Aluminium auszutauschen sind. Die Übergangsmetall-Schichtoxide weisen somit im Allgemeinen eine Kristallstruktur auf, bei der die Sauerstoffatome hexagonale, dicht gepackte Ebenen in der Schichtfolge ABCABC ausbilden. Zwischen den Sauerstoffschichten befinden sich in Übergangsmetall-Schichtoxide und Lithiumionen in alternierenden Schichten, wobei sie jeweils die oktaedrischen Gitterplätze besetzen. Dementsprechend lagern sich die

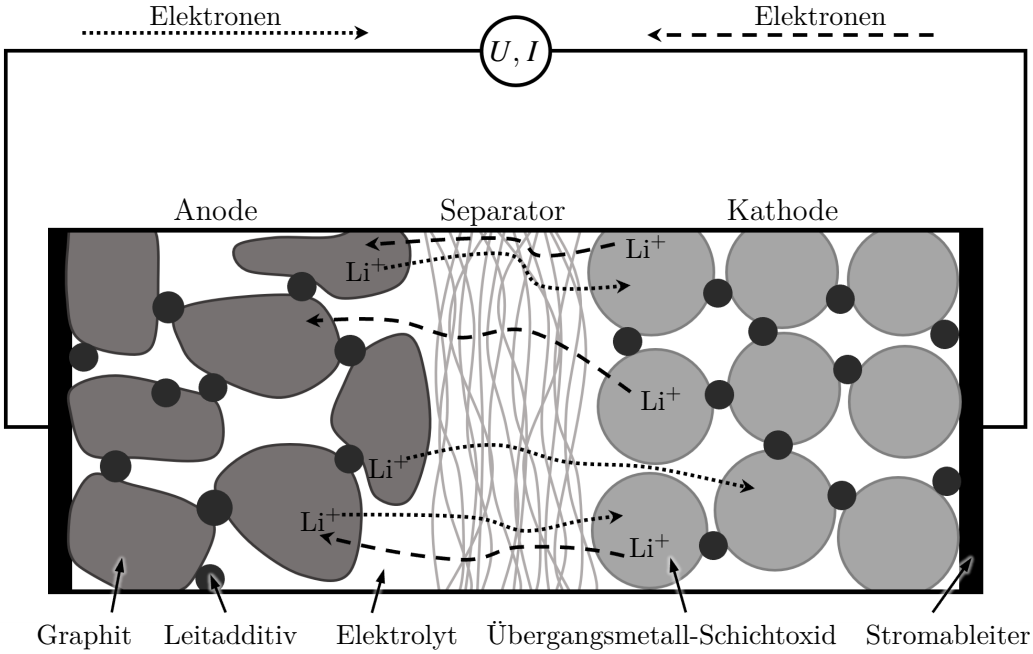


Abbildung 2.1: Illustration der Mikrostruktur und der Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Batteriezelle, nach [52, 111]. Die gepunkteten und gestrichelten Pfeile deuten den Lithium-Ionen- und Elektronenfluss beim Entladen bzw. Laden an.

Lithiumionen in zweidimensionalen Schichten parallel zur a-b-Ebene in die Übergangsmetall-Schichtoxide ein.

Die Umwandlung von chemischer in elektrische Energie erfolgt beim Entladen einer Lithium-Ionen-Batterie prinzipiell über folgende Abläufe: Das Graphit mit dem interkalierten Lithium wird an der Grenzfläche zwischen dem Aktivmaterial und dem Elektrolyten über die Reaktion

$$\mathrm{Li}_x\mathrm{C}_6 \underset{\text{laden}}{\overset{\text{entladen}}{\rightleftharpoons}} x \cdot \mathrm{Li}^+ + x \cdot e^- + 6\mathrm{C}$$

oxidiert, sodass Elektronen abgegeben werden, die eine Energie entsprechend dem elektrochemischen Potential des Graphits besitzen. Im thermodynamischen Gleichgewicht und bei 0 K entspräche dies der Fermi-Energie E_F des Graphits. Bei der Oxidationsreaktion werden außerdem Lithiumionen freigesetzt, um die sich im Elektrolyten eine Solventhülle bildet. Die gelösten Lithiumionen gelangen anschließend über Diffusions- und Migrationsprozesse durch die porösen Strukturen zur Kathode. Währenddessen fließen die Elektronen über den äußeren Stromkreis von der Anode zur Kathode, wobei so viel Energie genutzt werden kann, bis die Elektronen auf dem elektrochemischen Potential des Übergangsmetall-Schichtoxids liegen. An der Grenzfläche zwischen dem Elektrolyten und dem Kathodenaktivmaterial findet die Interkalationsreaktion

$$x \cdot \mathrm{Li}^+ + x \cdot e^- + \mathrm{Li}_{1-x}[\mathrm{Ni}_{1-y-z}\mathrm{Mn}_y\mathrm{Co}_z]\mathrm{O}_2 \underset{\text{laden}}{\overset{\text{entladen}}{\rightleftharpoons}} \mathrm{Li}[\mathrm{Ni}_{1-y-z}\mathrm{Mn}_y\mathrm{Co}_z]\mathrm{O}_2$$

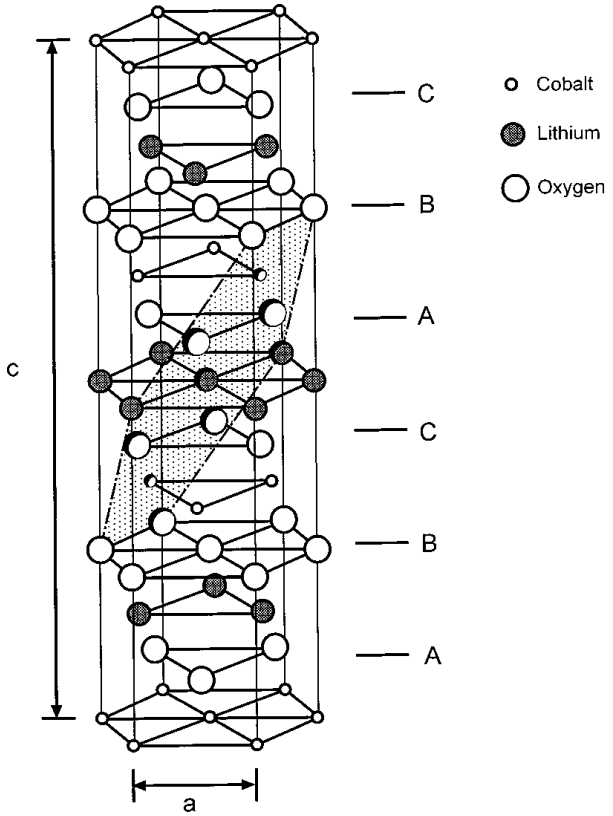


Abbildung 2.2: Die R$\bar{3}$m Kristallstruktur am Beispiel des Übergangsmetall-Schichtoxids $LiCoO_2$, aus [112]

statt, wobei das Nickel, Mangan bzw. Kobalt des Übergangsmetall-Schichtoxids reduziert werden. Insgesamt ergibt sich somit eine Redoxreaktion der Form

$$\mathrm{Li}_{1-x}[\mathrm{Ni}_{1-y-z}\mathrm{Mn}_y\mathrm{Co}_z]\mathrm{O}_2 + \mathrm{Li}_x\mathrm{C}_6 \underset{\text{laden}}{\overset{\text{entladen}}{\rightleftharpoons}} \mathrm{Li}[\mathrm{Ni}_{1-y-z}\mathrm{Mn}_y\mathrm{Co}_z]\mathrm{O}_2 + 6\mathrm{C} \ .$$

Idealisiert resultiert die Leerlaufspannung zwischen den beiden Elektroden aus der Differenz der Fermi-Energie im Graphit und dem Fermi-Niveau des Redox-Paares im Übergangsmetall-Schichtoxid, die jeweils vom Lithiierungsgrad der Aktivmaterialien abhängen. Die Kapazität einer Lithium-Ionen-Batterie wird durch die Menge des reversibel interkalierbaren Lithiums der Aktivmaterialien bestimmt, wobei Lithium-Ionen-Zellen meistens so ausgelegt sind, dass das Kathodenmaterial den limitierenden Faktor darstellt. Dementsprechend ist die spezifische Kapazität – die Kapazität pro Masse an Aktivmaterial – des Kathodenmaterials ein wichtiges Charakteristikum, das ausdrückt, wie effizient das Aktivmaterial eingesetzt wird.

2.2 Elektronenrückstreubeugung

Nachfolgend werden die prinzipielle Funktionsweise der Elektronenrückstreubeugung (EBSD, engl. *electron backscatter diffraction*) beschrieben sowie mögliche Repräsentationen der gemessenen Orientierungen erläutert. Der Fokus liegt dabei auf relevanten

Grundlagen für das Verständnis des experimentellen Kapitels 3. EBSD-Messungen werden häufig verwendet, um die kristallographische Textur, d.h. die Verteilung kristallographischer Orientierungen in polykristallinen Materialien, zu bestimmen. Für umfassendere Informationen über die EBSD-Methodik sowie Rotationen und Orientierungen wird auf die Arbeiten von Schwartz et al. [113], Morawiec [114] und Bunge [115] verwiesen.

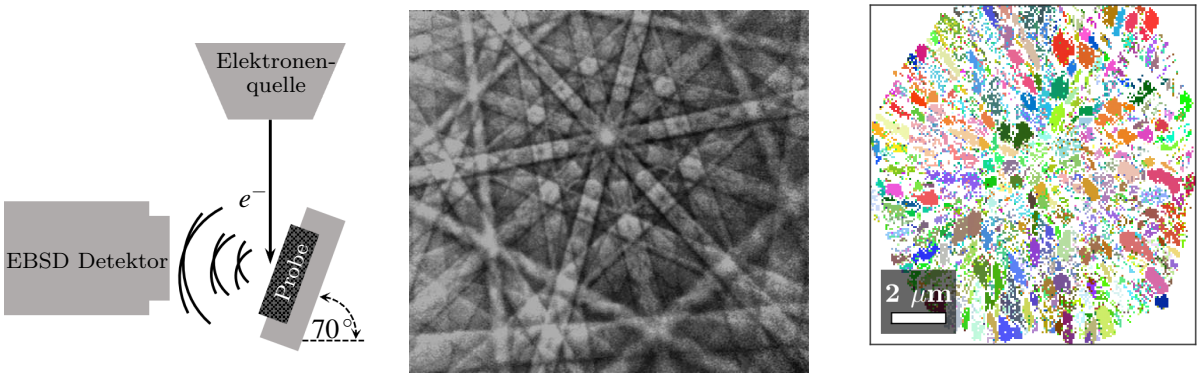
2.2.1 Prinzipielle Funktionsweise

Heutzutage werden EBSD-Versuchsanordnungen häufig in Rasterelektronenmikroskopen oder Transmissionselektronenmikroskopen realisiert, da bereits wichtige Komponenten für die EBSD-Messung vorhanden sind, wie etwa eine Elektronenquelle und Linsensysteme, sodass mit einem fokussierten Elektronenstrahl eine Probe abgerastert werden kann. Um EBSD-Messungen in Rasterelektronenmikroskopen durchzuführen, muss die Möglichkeit bestehen, einen großen Winkel zwischen dem einfallenden Elektronenstrahl und der Oberflächennormalen der Probe zu realisieren, wie etwa durch eine rotierbare Probenhalterung. Außerdem müssen EBSD-Detektoren zur Aufzeichnung des Beugungsmusters eingebaut sein. Mit einer entsprechenden Software können automatisierte Auswertungen des Messsignals durchgeführt und kristallographische Orientierungen berechnet werden.

Der experimentelle Aufbau einer EBSD-Messung ist schematisch in der Abbildung 2.3(a) dargestellt. Der einfallende, fokussierte Elektronenstrahl trifft unter einem großen Winkel von etwa 70° auf die zu untersuchende Probe. Die Probenoberfläche sollte möglichst glatt und beispielsweise mit einer Ionenquelle poliert sein, damit Beugungsmuster guter Qualität resultieren und eindeutig einer Orientierung zugeordnet werden können. Ein Teil der einfallenden Elektronen wird kohärent zurückgestreut, sodass gemäß der Bragg- bzw. Laue-Bedingung die Elektronen interferieren und für die jeweilige Raumgruppe charakteristische Beugungsmuster – die Kikuchi-Bänder [116, 117] (siehe Abb. 2.3(b)) – auf dem Detektor abgebildet werden. Unter Berücksichtigung der Raumgruppe und der Gitterparameter der untersuchten Probe kann anhand der Ausrichtung der Kikuchi-Bänder die kristallographische Orientierung der Probe im oberflächennahen Bereich des einfallenden Elektronenstrahls bestimmt werden. Auf mögliche Repräsentationen der Orientierungen wird im folgenden Abschnitt 2.2.2 detailliert eingegangen. Durch sukzessives Abrastern der Probenoberfläche wird eine zweidimensionale Karte von der kristallographischen Orientierung der Probe erstellt. Da die Orientierungsinformation dreidimensional ist, wird sie häufig in Form von Falschfarbenbildern visualisiert, bei denen die drei Orientierungsinformationen in die RGB Farben konvertiert werden. Ein entsprechende Darstellung einer EBSD-Messung aus der vorliegenden Arbeit ist in der Abbilung 2.3(c) dargestellt.

Aufgrund der charakteristischen Kikuchi-Muster kann die EBSD-Methode auch genutzt werden, um unterschiedliche Phasen in der Probe zu identifizieren. Dies wird bei den Messungen dieser Arbeit nicht angewendet, da bei dem unzyklisierten Aktivmaterial davon ausgegangen wird, dass es ausschließlich in der $R\bar{3}m$ Struktur vorliegt. Grundsätzlich erweitern und komplementieren EBSD-Messungen die Möglichkeiten

von Elektronenmikroskopen und können einen wertvollen Beitrag zur Untersuchung von Materialien leisten.



(a) Experimenteller Aufbau, nach [118]

(b) Beugungsmuster, aus [113]

(c) Orientierungen als Falschfarben, nach [119]

Abbildung 2.3: Informationen über die EBSD-Messmethode. Die Abbildung (a) zeigt schematisch den experimentellen Aufbau bei einer EBSD-Messung. In (b) ist das Beugungsmuster dargestellt, das bei einer EBSD-Messung detektiert wird. Es sind die sogenannten Kikuchi-Bänder zu erkennen. In der Abbildung (c) sind die gemessenen kristallographischen Orientierungen als Falschfarben visualisiert. Die Eulerwinkel φ_1, Φ und φ_2 werden dazu in RGB Farben überführt.

2.2.2 Repräsentationen von Orientierungen

Eine Orientierung ist definiert als eine Rotation in Bezug auf ein Referenzkoordinatensystem. Bei einer EBSD-Messung ist dies beispielsweise das Laborkoordinatensystem, dessen ersten beiden Basisvektoren sich aus den zwei lateralen Scanrichtungen des Elektronenstrahls ergeben und dessen dritter Basisvektor ein rechtshändiges kartesisches Koordinatensystem formt. Eine Rotation kann grundsätzlich auf verschiedene Weise beschrieben werden, sodass unterschiedliche Repräsentationen möglich sind.

Im Folgenden wird die Achse-Winkel Darstellung detailliert erläutert, da sie in den Abschnitten 3.3.2 und 3.4.4 bei der Untersuchung der Korngrenzen ausführlich genutzt wird. Außerdem wird skizziert, wie Euler-Winkel, Quaternionen und Rotationsmatrizen zur Beschreibung von Rotationen verwendet werden können. Diese Repräsentationen werden ebenfalls häufig in der Fachliteratur verwendet, und an einigen Stellen in der vorliegenden Arbeit wird auf sie Bezug genommen.

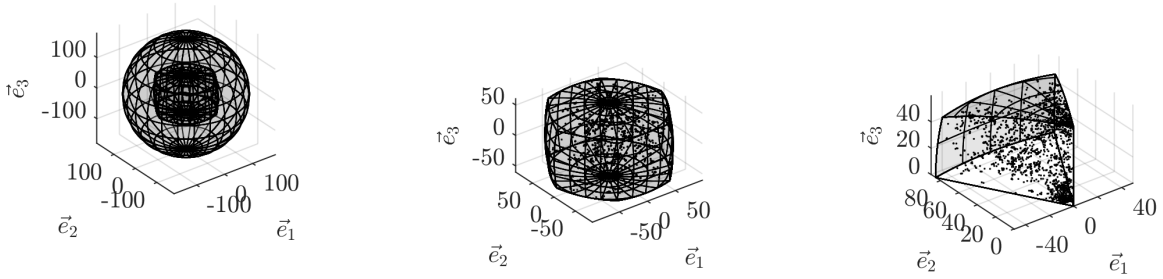
Um Rotationen im dreidimensionalen Raum eindeutig zu beschreiben, bedarf es dreier unabhängiger Parameter, die drei Freiheitsgrade festlegen. In der Achse-Winkel-Repräsentation wird dies durch eine Rotationsachse und einen Rotationswinkel realisiert. Dabei gibt es unterschiedliche Möglichkeiten, die Rotationsparameter darzustellen, etwa durch einen Einheitsvektor $\vec{n}$ und einen Winkel ω oder durch einen Vektor $\vec{a} = \omega\vec{n}$, dessen Länge den Winkel widerspiegelt. In der vorliegenden Arbeit

wird die letztere Darstellung verwendet, sodass sich für die AchseWinkel Repräsentation ein sphärischer Raum mit einem Radius von π bzw. $180°$ ergibt. Dieser Raum ist in der Abbildung 2.4(a) visualisiert. Die drei Koordinaten eines Punktes in dem Raum beschreiben somit eindeutig eine Orientierung relativ zu dem Bezugssystem, dessen Basisvektoren $\vec{e_1}$, $\vec{e_2}$ und $\vec{e_3}$ den Raum in der Abbildung 2.4(a) aufspannen. Da in der vorliegenden Arbeit ein Material der Raumgruppe R$\bar{3}$m untersucht wird und dessen Basisvektoren nicht orthonormal sind, wird dieses Koordinatensystem nicht als Bezugssystem gewählt. Stattdessen wird ein normiertes Koordinatensystem als Referenzsystem herangezogen, bei dem der zweite und dritte Basisvektor $\vec{e_2}$ und $\vec{e_3}$ parallel zu den Basisvektoren $\vec{b}$ bzw. $\vec{c}$ der hexagonalen Einheitszelle sind und der erste Basisvektor $\vec{e_1}$ parallel zum reziproken Gittervektor $\vec{a}^\star$ ist. Auf diese Weise bilden die Vektoren $\vec{e_1}$, $\vec{e_2}$ und $\vec{e_3}$ ein orthogonales Bezugssystem für die Achse-Winkel-Repräsentation.

Aufgrund der Kristallsymmetrien von Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid und der entsprechenden Einordnung des Aktivmaterials in die Raumgruppe R$\bar{3}$m ist der Orientierungsraum – unabhängig von dessen Repräsentation – für NMC Kristalle entartet. Das bedeutet, dass verschiedene Rotationen physikalisch dieselbe Orientierung der NMC Einheitszelle bewirken. Ein Unterraum des Orientierungsraums, der für jede kristallographisch unterscheidbare Orientierung genau ein Element enthält, wird als Fundamentalzone bezeichnet. Eine Fundamentalzone der R$\bar{3}$m Raumgruppe ist in der Abbildung 2.4(a) als Unterraum des gesamten Achse-Winkel-Raums dargestellt und zusätzlich in der Abbildung 2.4(b) separat visualisiert. In der letzteren Abbildung sind zudem exemplarische Elemente eingezeichnet, die EBSD-Messergebnisse widerspiegeln, die in der Abbildung 2.3(c) als Falschfarbenbild dargestellt sind.

In den Abschnitten 3.3.2 und 3.4.4 werden Korngrenzen zwischen angrenzenden NMC Kristallen analysiert. Dabei werden Missorientierungen betrachtet, die analog zu den bisher diskutierten Orientierungen zu verstehen sind, mit dem Unterschied, dass das Bezugssystem zur Rotation nicht ein Laborkoordinatensystem ist, sondern die Kristallstruktur einer der Kristallite. Eine Missorientierung zwischen zwei NMC Kristallen entspricht somit einer Rotation, die die Basisvektoren des einen Kristalls auf diejenigen des anderen Kristalls abbilden. Dadurch, dass ein anderes Bezugssystem gewählt wird und dass beide Kristalle derselben Raumgruppe angehören, treten weitere Symmetrien auf, und dementsprechend ist die Fundamentalzone der Missorientierungen kleiner als diejenige der Orientierungen. Die Fundamentalzone sowie einige exemplarische Elemente, die sich aus dem experimentellen Kapitel dieser Arbeit ergeben, sind in der Abbildung 2.4(c) in der AchseWinkel Repräsentation visualisiert.

Eine weitere Möglichkeit, Orientierungen anhand von drei unabhängigen Parametern zu repräsentieren, sind die Euler-Winkel. Für die Euler-Winkel gibt es unterschiedliche Konventionen, die jedoch hinsichtlich ihrer Grundidee alle gleich sind. An dieser Stelle werden die Euler-Winkel anhand der $zx'z''$ – auch Bunge Konvention genannt [115] – eingeführt. Gemäß der Euler Repräsentation werden Orientierungen durch drei unabhängige Rotationen um vorgeschriebene Achsen definiert. Im Falle der Bunge Konvention beschreiben die drei Winkel φ_1, Φ und φ_2 Rotationen um die Achsen z, x' bzw. z''. Die Hochstriche weisen dabei darauf hin, dass es sich jeweils um



(a) Gesamter Raum der AchseWinkel Repräsentation sowie die Fundamentalzone der R$\bar{3}$m Raumgruppe

(b) Fundamentalzone der Raumgruppe R$\bar{3}$m in der Achse-Winkel Darstellung mit exemplarischen Orientierungen

(c) Fundamentalzone für Missorientierungen zwischen Kristalliten der Raumgruppe R$\bar{3}$m mit exemplarischen Missorientierungen

Abbildung 2.4: Darstellungen der unterschiedlicher Zonen in der AchseWinkel Repräsentation sowie exemplarischen Elementen

die bereits gedrehten Achsen handelt. Wie bei der AchseWinkel Repräsentation können auch die drei Euler-Winkel in einem kartesischem Koordinatensystem dargestellt werden. Der resultierende dreidimensionale Raum ist durch $[0,\ 2\pi) \times [0,\ \pi) \times [0,\ 2\pi)$ gegeben. Die Bunge-Winkel lassen sich gemäß

$$
\begin{aligned}
&R_{z''x'z}(\varphi_1, \Phi, \varphi_2) = R_z(\varphi_1) R_x(\Phi) R_z(\varphi_2) \\
&= \begin{pmatrix}
\cos\varphi_1 \cos\varphi_2 - \sin\varphi_1 \sin\varphi_2 \cos\Phi & \sin\varphi_1 \cos\varphi_2 + \cos\varphi_1 \sin\varphi_2 \cos\Phi & \sin\varphi_2 \sin\Phi \\
-\cos\varphi_1 \sin\varphi_2 - \sin\varphi_1 \cos\varphi_2 \cos\Phi & -\sin\varphi_1 \sin\varphi_2 + \cos\varphi_1 \cos\varphi_2 \cos\Phi & \cos\varphi_2 \sin\Phi \\
\sin\varphi_1 \sin\Phi & -\cos\varphi_1 \sin\Phi & \cos\Phi
\end{pmatrix}
\end{aligned}
$$

in eine Rotationsmatrix umrechnen. Der Beweis für die erste Gleichheit wird im Abschnitt 4.1.3 erbracht, wobei die drei Rotationsmatrizen auf der rechen Seite in Bezug auf die Basis des unrotierten Koordinatensystems definiert sind. In der vorliegenden Arbeit werden die drei Bunge-Winkel lediglich dafür genutzt, mittels EBSD gemessene Orientierungen in RGB Farben zu konvertieren und somit Falschfarbenbilder zur Visualisierung zu erzeugen, sowie anhand der Rotationsmatrix $R_{z''x'z}$ im Kapitel 4 zufällige Orientierungen für Simulationen zu generieren. Dabei gilt zu beachten, dass sich auch im Euler-Raum entsprechend der Raumgruppe des Kristalls Fundamentalzonen ausbilden und dass die Dichteverteilung für zufällige Orientierungen im Euler-Raum häufig nicht konstant ist.

Ein wesentlicher Nachteil sowohl des Achse-Winkel- als auch des Euler-Raumes besteht darin, dass stetige Änderungen in der realen kristallographischen Orientierung in den Räumen der beiden Repräsentationen zu einer unstetigen Änderung der drei unabhängigen Parameter führen kann. Dementsprechend sind mathematische Berechnungen in diesen Räumen äußerst kompliziert. Zwei Repräsentationen, die mathematisch wesentlich einfacher zu handhaben sind, sind die Darstellung von Orientierungen in

Form von Matrizen oder Quaternionen. In beiden Fällen werden mehr als drei unabhängige Parameter eingeführt, sodass der Vorteil einfacher mathematischer Berechnungen mit komplizierteren Methoden zur Visualisierung einhergeht.

Matrizen, die Elemente der SO(3) Gruppe sind und die eine Dimensionalität von 3×3 besitzen, stellen Rotationen im dreidimensionalen Raum dar. Der wesentliche Vorteil der Repräsentation von Orientierungen durch Matrizen besteht darin, dass die üblichen Rechenregeln für Matrizen bestehen und somit insbesondere die Wirkung mehrerer, hintereinander ausgeführter Rotationen durch die Matrixmultiplikation der entsprechenden Einzelrotationen berechnet werden kann. Sollen beispielsweise k Rotationen hintereinander ausgeführt werden, die durch jeweils drei Bunge-Winkel festgelegt sind, kann es mathematisch sinnvoll sein, die entsprechenden Rotationsmatrizen $R_{z''x'z,i}(\varphi_{1,i}, \Phi_i, \varphi_{2,i})$ mit $i = 1, \ldots, k$ zu bestimmen und miteinander zu multiplizieren. In der vorliegenden Arbeit werden etwa im Abschnitt 4.1.3 mehrere Rotationen hintereinander durchgeführt, um bestimmte Orientierungen in einem Simulationsmodell abzubilden. Damit die resultierende Gesamtrotation der einzelnen Rotationen berechnet werden kann, wird aufgrund der einfachen mathematischen und numerischen Handhabung die Matrixrepräsentation für entsprechende Berechnungen gewählt.

Um Orientierungen mittels Quaternionen q zu beschreiben, werden sie in Anlehnung an die AchseWinkel Repräsentation häufig durch

$$q := (q_0, \vec{q}) = [\cos(\omega/2), \vec{n}\sin(\omega/2)]$$

definiert. Damit können sie als normierte, vierdimensionale Vektoren interpretiert werden, und der Raum aller Orientierungen ergibt sich als Oberfläche der Einheitssphäre im vierdimensionalen Raum. Ein wesentlicher Vorteil dieser Repräsentation ist, dass eine kontinuierliche kristallographische Rotation einer stetigen Änderung der vier Komponenten des Quaternions entspricht. Aus diesem Grund werden Quaternionen häufig dafür genutzt, Mittelwerte von Orientierungen zu berechnen. Dazu wird die Summe aller Abstände zwischen den zu mittelnden Orientierungen und der gesuchten mittleren Orientierung minimiert [120].

Wie erläutert lassen sich Orientierungen in unterschiedlichen Repräsentationen darstellen, die jeweils eigene Vor- und Nachteile haben. Aus diesem Grund werden bei der Analyse von Orientierungen, wie beispielsweise EBSD-Messungen, häufig mehrere Repräsentationen für die Auswertung herangezogen. In der vorliegenden Arbeit wird für die Visualisierung überwiegend die Achse-Winkel Darstellung gewählt, während mathematische Berechnungen meistens mithilfe von Rotationsmatrizen durchgeführt werden. Die Repräsentation in Quaternionen wird lediglich für die Berechnung von Mittelwerten verwendet und die Euler-Winkel für die Darstellung von Orientierungen in Falschfarben.

2.3 Varianzbasierte Sensitivitätsanalyse

Gemäß Saltelli und Sobol zielt die Sensitivitätsanalyse (SA) im Allgemeinen darauf ab, die Unsicherheit der Modellausgabe auf Unsicherheiten zurückzuführen, die aus

den einzelnen Eingabefaktoren resultieren [121]. Bei einem solchen Modell kann es sich beispielsweise um ein numerisches oder analytisches Modell handeln.

Bei Sensitivitätsanalysen wird zwischen lokalen und globalen Methoden unterschieden. Lokale Sensitivitätsanalysen werten das Modell an einem konkreten Punkt im Parameterraum aus und betrachten die Änderungen der Modellausgabe, die aus kleinen Modifizierungen der Eingabeparameter resultieren. Diese Methode wird häufig verwendet, wenn etwa durch Messungen oder Näherungen ein realitätsnaher Punkt im Parameterraum abgeschätzt werden kann und untersucht werden soll, wie das System bzw. das Modell an diesem Punkt auf eine Änderung der Parameter reagiert. Auf diese Weise kann beispielsweise festgestellt werden, welche Parameter in diesem Punkt den größten Einfluss haben und dementsprechend am präzisisten bestimmt werden sollten. Für derartige lokale Untersuchungen werden häufig die partiellen Ableitungen nach den Parametern betrachtet und ausgewertet. Verbreitet ist auch der *one-at-a-time* Ansatz, bei dem ausgehend von einem Fixpunkt im Parameterraum selektiv und iterativ einzelne Parameter variiert werden.

Dahingegen ermöglichen globale Sensitivitätsanalysen, den gesamten möglichen Raum der Eingabeparameter eines Modells zu untersuchen. Somit können signifikante Parameter von denjenigen mit geringem Einfluss differenziert und gegebenenfalls das Modell reduziert werden [122, 123]. Gleichzeitig führt die Sensitivitätsanalyse zu einem besseren Verständnis des Modellverhaltens und – je nach Methode – kann auch die Wechselwirkung zwischen Parametern betrachtet werden.

Für quantitative, globale Sensitivitätsanalysen werden verschiedene Methoden angewendet. Dazu können beispielsweise die lineare Regression und Korrelation verwendet werden sowie Verfahren, die die Varianzen der Ein- und Ausgabeparameter in einen quantitativen Zusammenhang stellen, wie etwa der fourier amplitude sensivity test (FAST) [124, 125, 126], die Sobol-Indices [127, 128] und die Varianzanalyse (ANOVA, engl. *analysis of variances*) [129].

Die ANOVA hat ihren Ursprung in der experimentellen Biologie und wurde von Fisher bereits in den 1920er Jahren zur statistischen Auswertung von Experimenten eingeführt [129]. Die in den 1990er Jahren von Sobol hergeleiteten Sensitivitätsindices dagegen beruhen auf mathematischen Überlegungen und dienen der Untersuchung von mathematischen Modellen [130, 127, 128]. Beide Ansätze wurden unabhängig voneinander hergeleitet. Zunächst bezeichnete Sobol seine Methode noch als *Zerlegung in Summanden unterschiedlicher Dimensionen* [130, 127, 128], und erst durch den späteren Vergleich von Archer et al. [131] etablierte sich, auch bei der Herleitung der Sobol-Indices von einer *ANOVA Darstellung* [132] zu sprechen.

Während bei der FAST-Methode in ihrer ursprünglichen Variante – wie auch bei den linearen Regressions- und Korrelationsmethoden – ausschließlich Terme erster Ordnung betrachtet werden [133], bieten die Sobol-Indices und die ANOVA die Möglichkeit, Terme höherer Ordnung mit zu berücksichtigen, und daher eignen sie sich auch für gekoppelte, nicht-lineare Systeme. Aus diesem Grund sind diese beiden Methoden besonders geeignet für die Untersuchung von elektrochemischen Modellen einer Lithium-Ionen-Batterie [134] und werden in der vorliegenden Arbeit verwendet und im Folgenden erläutert.

2.3.1 Sobol-Indices

Sei $f \in L_2$ eine quadratintegrierbare Funktion, die über dem n-dimensionalen Hyperwürfel

$$\Omega^n = \{x | 0 \leq x_i \leq 1; i = 1, \ldots, n\}$$

definiert ist. Gemäß Sobol [130, 127, 128] kann die Funktion f als Summe von Termen zunehmender Dimension gemäß

$$f(x) = f_0 + \sum_{s=1}^{n} \sum_{i_1 < \cdots < i_s}^{n} f_{i_1 \cdots i_s}(x_{i_1}, \ldots, x_{i_s}) \tag{2.1}$$

$$= f_0 + \sum_{i=1}^{n} f_i(x_i) + \sum_{i<j}^{n} f_{ij}(x_i, x_j) + \cdots + f_{12\cdots n}(x_1, x_2 \ldots, x_n) \tag{2.2}$$

dargestellt werden. Unter der Bedingung

$$\int_0^1 f_{i_1 \cdots i_s}(x_{i_1}, \ldots, x_{i_s}) \mathrm{d}x_k = 0 \tag{2.3}$$

für $k = i_1, \cdots, i_s$ – d.h. die jeweiligen Mittelwerte sind null – sind alle Terme in der Zerlegung (2.1) orthogonal und erfüllen für $(i_1, \ldots, i_s) \neq (j_1, \ldots, j_l)$

$$\int_{\Omega^n} f_{i_1 \cdots i_s} f_{j_1 \cdots j_l} \mathrm{d}x = 0 \ , \tag{2.4}$$

da sich mindestens ein Index unterscheidet und daher gemäß der Bedingung (2.3) das Integral null wird.

Zudem ist unter der Voraussetzung (2.3) die Darstellung der Funktion f durch (2.1) eindeutig. Der entsprechende Beweis ist in [127] bzw. [128] erbracht. Bei der Beweisführung zeigt sich, dass die Terme der Zerlegung (2.1) als Integrale von f beispielsweise gemäß

$$\int f(x) \mathrm{d}x = f_0$$

$$\int f(x) \prod_{k \neq i} \mathrm{d}x_k = f_0 + f_i(x_i)$$

$$\int f(x) \prod_{k \neq i,j} \mathrm{d}x_k = f_0 + f_i(x_i) + f_j(x_j) + f_{ij}(x_i, x_j)$$

berechnet werden können.

Nun wird die Quadratintegrierbarkeit von f genutzt, um die Sensitivitäts-Indices herzuleiten. Da $f \in L_2$ quadratintegrierbar ist, folgt unter Berücksichtigung der Cauchy-Schwarz-Ungleichung, dass auch alle $f_{i_1 \cdots i_s}$ Funktionen des Lebesque-Raumes L_2 sind. Zusammen mit der Orthogonalität (2.4) führt das Quadrieren, Integrieren und Umstellen der Gleichung (2.1) zu

$$\int f^2(x) \mathrm{d}x - f_0^2 = \sum_{s=1}^{n} \sum_{i_1 < \cdots < i_s}^{n} \int f_{i_1 \cdots i_s}^2 \mathrm{d}x_{i_1} \ldots \mathrm{d}x_{i_s} \ .$$

Dabei stellen

$$D = \int f^2(x)\mathrm{d}x - f_0^2$$

und

$$D_{i_1\cdots i_s} = \sum_{s=1}^{n} \sum_{i_1<\cdots<i_s}^{n} \int f_{i_1\cdots i_s}^2 \mathrm{d}x_{i_1} \ldots \mathrm{d}x_{i_s}$$

die Gesamtvarianz beziehungsweise die Anteile an der Gesamtvarianz dar, die auf die einzelnen Terme $f_{i_1\cdots i_s}$ zurückzuführen sind, und erfüllen die Gleichung

$$D = \sum_{s=1}^{n} \sum_{i_1<\cdots<i_s}^{n} D_{i_1\cdots i_s} \tag{2.5}$$

$$= \sum_{i=1}^{n} D_i + \sum_{i<j}^{n} D_{ij} + \cdots + D_{12\cdots n} \ . \tag{2.6}$$

Anschließendes Normieren liefert die globalen Sobol'schen Sensitivitäts-Indices $S_{i_1\cdots i_s}$ gemäß

$$S_{i_1\cdots i_s} = \frac{D_{i_1\cdots i_s}}{D} \ , \tag{2.7}$$

die sich entsprechend

$$\sum_{s=1}^{n} \sum_{i_1<\cdots<i_s}^{n} S_{i_1\cdots i_s} = 1$$

zu 1 aufsummieren, wobei der Index s die Ordnung des jeweiligen Sobol-Indx darstellt.

2.3.2 Varianzanalyse (ANOVA)

In diesem Kapitel werden die wesentlichen Aspekte der Varianzanalyse (ANOVA, engl. *analysis of variances*) dargestellt, die auf die Arbeit von Fisher [129] zurückgehen, und für die vorliegende Arbeit von Bedeutung sind. Für umfängliche statistische Erläuterungen wird zudem auf Dunn und Clark [135] verwiesen, deren Werk eine Grundlage für dieses Kapitel bildet. In diesem Kapitel wird die ANOVA aus den Sobol-Indices abgeleitet und um relevante statistische Betrachtungen erweitert, sodass neben der Sensitivität eines Faktors auch dessen Signifikanz als wesentlicher Teil der ANOVA bestimmt werden kann.

Für die Herleitung der Sobol-Indices wird ein System durch die mathematische Funktion f beschrieben, wobei x_i und $f(x)$ als *Eingangs-* bzw. *Ausgangsvariablen* bezeichnet werden. Dagegen liegen der ANOVA Experimente mit spezifischen *Faktoren* X_i und einer *Zielvariablen* Y zugrunde, die das Verhalten des System widerspiegelt. Diese terminologischen Unterschiede sind historisch und fachlich begründet, sind jedoch

Tabelle 2.1: Abschätzung der Parameter für die zweifaktorielle ANOVA aus den Messwerten Y_{ijk} der Zielvariablen, nach [135]. Der Punkt im Subskript zeigt dabei an, über welchen Index gemittelt wird.

Parameter	Abschätzung
μ	$\bar{Y}_{...}$
$\mu + \alpha_i$	$\bar{Y}_{i..}$
$\mu + \beta_j$	$\bar{Y}_{.j.}$
$\mu + \alpha_i + \beta_j + (\alpha\beta)_{ij}$	$\bar{Y}_{ij.}$
α_i	$\bar{Y}_{i..} - \bar{Y}_{...}$
β_j	$\bar{Y}_{.j.} - \bar{Y}_{...}$
$(\alpha\beta)_{ij}$	$\bar{Y}_{ij.} - \bar{Y}_{i..} - \bar{Y}_{.j.} + \bar{Y}_{...}$
ε_{ijk}	$Y_{ijk} - \bar{Y}_{ij.}$

äquivalent zu verstehen. Während den Sobol-Indices eindeutige Funktionswerte über einem kontinuierlichen Definitionsbereich zugrunde liegen, werden bei der ANOVA diskrete Messwerte eines diskretisierten Parameterraums ausgewertet. Diese konzeptionellen und mathematischen Unterschiede zusammen mit der Streuung der Messwerte bei wiederholter Versuchsdurchführung resultieren bei der ANOVA darin, dass zusätzlich die Signifikanz der einzelnen Faktoren untersucht wird. Dazu wird später die F-Verteilung eingeführt, anhand welcher die Signifikanz eines Faktors gegenüber den Messschwankungen beurteilt wird.

Um die ANOVA übersichtlich einzuführen, wird ohne Beschränkung der Allgemeinheit im Folgenden der Fall einer zweifaktoriellen ANOVA erläutert, wobei die Faktoren mit X_a und X_b bezeichnet werden sowie die Zielvariable mit Y. Die ANOVA kann entsprechend analog auf beliebig viele Faktoren erweitert und angewendet werden. Wird beispielsweise ein vollfaktorielles Versuchsdesign zweier Faktoren X_a und X_b gewählt, wird jede der a diskreten Faktorstufen des Faktors X_a mit jeder der b diskreten Faktorstufen des Faktors X_b kombiniert und das Experiment für jede Kombination n mal durchgeführt. Dementsprechend wird das der ANOVA zugrunde liegende Modell für die Messwerte Y_{ijk} der Zielvariablen mit

$$Y_{ijk} = \mu + \alpha_i + \beta_j + (\alpha\beta)_{ij} + \varepsilon_{ijk} \tag{2.8}$$

beschrieben, wobei $i = 1, \ldots, a$, $j = 1, \ldots, b$ und $k = 1, \ldots, n$ sind. Ferner sind μ der Gesamtmittelwert, α_i der Effekt des Faktors X_a in der Ausprägung respektive Faktorstufe i, β_j der Effekt des Faktors X_b in der Faktorstufe j, $(\alpha\beta)_{ij}$ der Wechselwirkungseffekt der Faktoren X_a und X_b mit den Faktorstufen i bzw. j sowie ε_{ijk} das Residuum. Diese Parameter können gemäß Tabelle 2.1 aus den Messungen abgeschätzt werden.

Durch das Subtrahieren von μ auf beiden Seiten der Gleichung (2.8) und anschließendes Einsetzen der Abschätzungen aus der Tabelle 2.1 ergibt sich

$$\begin{aligned} Y_{ijk} - \bar{Y}_{...} = {} & (\bar{Y}_{i..} - \bar{Y}_{...}) + (\bar{Y}_{.j.} - \bar{Y}_{...}) \\ & + (\bar{Y}_{ij.} - \bar{Y}_{i..} - \bar{Y}_{.j.} + \bar{Y}_{...}) + \left(Y_{ijk} - \bar{Y}_{ij.}\right) \quad . \end{aligned}$$

Durch Quadrieren und Aufsummieren über alle Messungen folgt

$$\sum_{i=1}^{a}\sum_{j=1}^{b}\sum_{k=1}^{n}\left(Y_{ijk}-\bar{Y}_{...}\right)^2 = bn\sum_{i=1}^{a}\left(\bar{Y}_{i..}-\bar{Y}_{...}\right)^2 + an\sum_{j=1}^{b}\left(\bar{Y}_{.j.}-\bar{Y}_{...}\right)^2 + n\sum_{i=1}^{a}\sum_{j=1}^{b}\left(\bar{Y}_{ij.}-\bar{Y}_{i..}-\bar{Y}_{.j.}+\bar{Y}_{...}\right)^2 + \sum_{i=1}^{a}\sum_{j=1}^{b}\sum_{k=1}^{n}\left(Y_{ijk}-\bar{Y}_{ij.}\right)^2 \quad , \tag{2.9}$$

wobei die Summe aller Kreuzprodukte null ergibt [135].

Im Vergleich zur Gleichung (2.6) für $n = 2$ ist zu erkennen, dass die beiden ersten Terme von Gl. (2.9) den Varianzen erster Ordnung entsprechen und der dritte Term dem Teil an der Gesamtvarianz entspricht, der auf die Wechselwirkung zweier Faktoren zurückzuführen ist, und in der Terminologie von Sobol als Varianz zweiter Ordnung bezeichnet wird. Während die rechte Seite der Gleichung (2.6) für $n = 2$ nur drei Terme aufweist, ist in der Gleichung (2.9) ein vierter Term enthalten. Er resultiert aus den Residuen und ist darauf zurückzuführen, dass bei einem realen Experiment trotz eingestellter Faktorlevel nicht alle Randbedingung konstant gehalten werden können und somit wiederholtes Messen zu variierenden Messergebnissen führt. Diese Schwankungen treten bei den Sobol-Indices nicht auf, da die zu untersuchende Funktion f eindeutig ist und somit für identische Eingangswerte derselbe Ausgangswert resultiert.

Die Zerlegungen der Gesamtvarianz bei den Sobol-Indices und der ANOVA in Terme, die auf die einzelnen Faktoren zurückzuführen sind, weisen eine große Ähnlichkeit auf. Dementsprechend eignet sich die ANOVA auch, um für diskrete Versuchsanordnungen mittels der Summenquadrate analog zur Methode von Sobol Sensitivitäts-Indices zu berechnen. Dieser Transfer wird im Abschnitt 4.3.2 beschrieben.

Gegenüber den Sobol-Indices treten bei der ANOVA Residuen auf, deren Anteil an der Gesamtvarianz zusätzlich berechnet wird. Anders als bei den Sobol-Indices, bei denen jede Variation der Ausgangsvariable auf Änderungen der Eingangsvariablen zurückzuführen ist, ergibt sich bei der ANOVA zudem die Frage, inwiefern die einzelnen Faktoren und deren Wechselwirkungen verglichen mit den Residuen einen signifikante Änderung der Zielvariablen bewirken. Um diese Frage zu beantworten, wurde von Fisher die sogenannte F-Verteilung eingeführt.

F-Verteilung und Signifikanz

Um zu untersuchen, ob zwei Varianzen statistisch betrachtet gleich sind oder ob ein signifikanter Unterschied vorliegt, wird bei der ANOVA die sogenannte Fisher-Verteilung beziehungsweise F-Verteilung genutzt. Mit ihrer Hilfe kann beispielsweise getestet werden, ob die resultierende Varianz einer Zielvariablen auf einen Faktor zurückzuführen ist oder auf statistischen Schwankungen der Residuen beruht. Um dies zu testen, wird die Nullhypothese H_0 formuliert, die besagt, dass alle Mittelwerte für verschiedene Faktorlevel eines Faktors gleich sind. Dies hätte zur Folge, dass entspre-

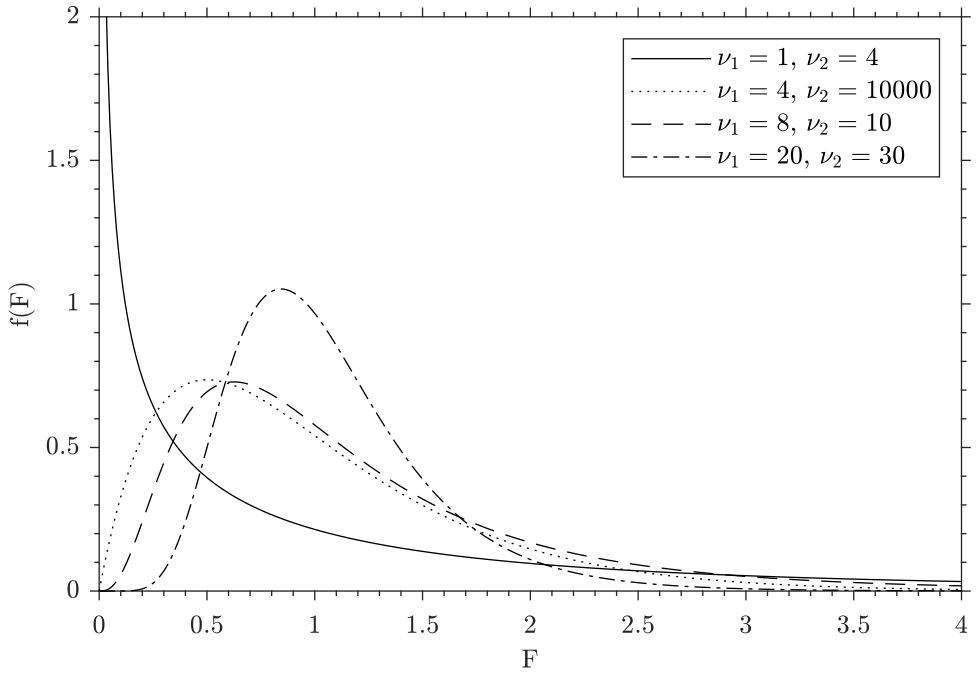


Abbildung 2.5: Visualisierung verschiedener F-Verteilungen

chend die Varianz dieses Faktors sehr klein und somit insignifikant gegenüber der Varianz der Residuen wird.

Um die Nullhypothese mathematisch zu testen und die Signifikanz eines Faktors beurteilen zu können, wird die F-Statistik eingeführt. Sie ergibt sich als Quotient zweier Chi-Quadrat verteilter Größen χ_{ν_1} und χ_{ν_2} gemäß

$$F(\nu_1,\nu_2) = \frac{\chi_{\nu_1}/\nu_1}{\chi_{\nu_2}/\nu_2} \ , \tag{2.10}$$

wobei ν_1 und ν_2 die Freiheitsgrade der beiden Chi-Quadrat-Verteilungen sind. Die Dichteverteilung der F-Statistik, die sogenannte F-Verteilung, ergibt sich dabei als

$$f(F|\nu_1,\nu_2) = \frac{\nu_1^{\nu_1/2}\nu_2^{\nu_2/2}[(\nu_1+\nu_2)/2]!}{[(\nu_1-2)/2]![(\nu_2-2)/2]!}\frac{F^{(\nu_1-2)/2}}{(\nu_2+\nu_1 F)^{(\nu 1+\nu_2)/2}} \tag{2.11}$$

und ist somit über die beiden Freiheitsgrade ν_1 und ν_2 parametrisiert. In der Abbildung 2.5 sind exemplarisch einige F-Verteilungen dargestellt.

Im Hinblick auf die zweifaktorielle ANOVA aus dem Abschnitt 2.3.2 unterliegen die Summenquadrate SS_a und SS_r (siehe Tabelle 2.2) einer χ^2-Verteilung mit den Freiheitsgraden $(a-1)$ bzw. $ab(n-1)$. Entsprechend genügt die Wahrscheinlichkeitsverteilung des Ausdrucks

$$F_\mathrm{a} = \frac{SS_\mathrm{a}/(a-1)}{SS_\mathrm{r}/ab(n-1)} \tag{2.12}$$

für den Faktor X_a einer F-Verteilung. Je größer der Quotient (2.12) wird, desto größer ist der Anteil des Faktors X_a gegenüber den Residuen an der Gesamtvarianz der

Zielvariable. Dagegen ist bei kleinen Werten für den Ausdruck (2.12) die Varianz der Zielgröße stärker durch die zufällige Streuung der Messergebnisse als durch die Variation des Faktors X_a beeinflusst.

Wird ein Signifikanzlevel α° festgelegt, kann über die Beziehung

$$1-\alpha^\circ = \int_0^{F^\circ} f(F'|(a-1),ab(n-1))\mathrm{d}F'$$

der Wert F° bestimmt werden. Falls die Bedingung

$$F_\mathrm{a} > F^\circ \tag{2.13}$$

erfüllt ist, ist der Einfluss des Faktors X_a auf die Gesamtvarianz signifikant größer als der Einfluss der Residuen. Alternativ kann auch der Wert

$$\alpha_\mathrm{a} = 1 - \int_0^{F_\mathrm{a}} f(F'|(a-1),ab(n-1))\mathrm{d}F'$$

berechnet werden, und ein signifikanter Einfluss des Faktors X_a ist unter der Bedingung

$$\alpha_\mathrm{a} < \alpha^\circ \tag{2.14}$$

gegeben. Häufig wird ein Signifikanzlevel von $\alpha^\circ = 0{,}05$ festgelegt, sodass die Irrtumswahrscheinlichkeit maximal 5 % beträgt, dass die Nullhypothese H_0 fälschlicherweise abgelehnt wird, wenn die Bedingung (2.13) bzw. (2.14) erfüllt ist. Analog zu der hier dargestellten Betrachtung der Signifikanz des Faktors X_a, kann der F-Test auch für den Faktor X_b und den Wechselwirkungsterm durchgeführt werden.

ANOVA-Tabelle

Um die Informationen der ANOVA übersichtlich darzustellen, ist es üblich, die Ergebnisse der ANOVA in Form einer Tabelle zusammenzutragen. Während bei der konkreten Durchführung der ANOVA die Tabelle mit Zahlenwerten gefüllt ist, wird sie an dieser Stelle allgemein beschrieben und mit Formeln und Ausdrücken gefüllt.

Typischerweise ist die ANOVA-Tabelle ähnlich der Tabelle 2.2 aufgebaut. In der ersten Spalte ist die Quelle des Anteils an der Gesamtvarianz eingetragen. Dies sind die Faktoren, deren Wechselwirkungen sowie die Residuen. Zur Vollständigkeit ist auch der Gesamtanteil aufgeführt. In der zweiten Spalte sind die Summenquadrate aufgelistet. Sie entsprechen den einzelnen Termen der Gleichung (2.9). In der dritten Spalte sind die Freiheitsgrade eingetragen, die sich aus der Anzahl der Faktorlevel ergeben. Als Zwischenschritt zur Berechnung der F-Statistik ist in der nächsten Spalte das mittlere Summenquadrat berechnet, sodass aus diesen Werten die F-Statistik in der fünften Spalte berechnet werden kann. Um diese F-Statistik beurteilen und eine Aussage über die Signifikanz der Quelle treffen zu können, folgt eine Spalte mit der entweder die Relation (2.13) oder (2.14) überprüft werden kann. Dazu wird diese Spalte entweder mit der F°-Statistik für ein festgelegtes Signifikanzniveau α° ausgefüllt (in der Tab. 2.2 die sechste Spalte), oder alternativ wird die Irrtumswahrscheinlichkeit des Alphafehlers (p-Wert) einer fälschlicherweise abgelehnten Nullhypothese explizit berechnet (in der Tab. 2.2 die siebte Spalte).

Tabelle 2.2: Tabelle für zweifaktorielle ANOVA, nach [135]

Quelle	Summenquadrate SS	Freiheitsgrade df	Mittleres Summenquadrat MS	F-Statistik	F°-Statistik	Irrtumswahrscheinlichkeit α (p-Wert)
X_{a}	$SS_{\mathrm{a}} = bn\sum_{i=1}^{a}\left(\bar{Y}_{i\cdot\cdot} - \bar{Y}_{\cdots}\right)^2$	$a-1$	$MS_{\mathrm{a}} = SS_{\mathrm{a}}/(a-1)$	$MS_{\mathrm{a}}\,/s_{\mathrm{e}}^2$	$F(1-\alpha^{\circ}\vert a-1, ab(n-1))$	$1-\int_0^{F_{\mathrm{a}}} f(F'\vert(a-1), ab(n-1))\mathrm{d}F'$
X_{b}	$SS_{\mathrm{b}} = an\sum_{j=1}^{b}\left(\bar{Y}_{\cdot j\cdot} - \bar{Y}_{\cdots}\right)^2$	$b-1$	$MS_{\mathrm{b}} = SS_{\mathrm{b}}/(b-1)$	$MS_{\mathrm{b}}\,/s_{\mathrm{e}}^2$	$F(1-\alpha^{\circ}\vert b-1, ab(n-1))$	$1-\int_0^{F_{\mathrm{b}}} f(F'\vert(b-1), ab(n-1))\mathrm{d}F'$
X_{ab}	$SS_{\mathrm{ab}} = n\sum_{i=1}^{a}\sum_{j=1}^{b}\left(\bar{Y}_{ij\cdot} - \bar{Y}_{i\cdot\cdot} - \bar{Y}_{\cdot j\cdot} + \bar{Y}_{\cdots}\right)^2$	$(a-1)(b-1)$	$MS_{\mathrm{ab}} = SS_{\mathrm{ab}}/(a-1)(b-1)$	$MS_{\mathrm{ab}}/s_{\mathrm{e}}^2$	$F(1-\alpha^{\circ}\vert(a-1)(b-1), abn-1)$	$1-\int_0^{F_{\mathrm{ab}}} f(F'\vert(a-1)(b-1), abn-1)\mathrm{d}F'$
Residuen	$SS_{\mathrm{r}} = \sum_{i=1}^{a}\sum_{j=1}^{b}\sum_{k=1}^{n}\left(Y_{ijk} - \bar{Y}_{ij\cdot}\right)^2$	$ab(n-1)$	$s_{\mathrm{e}}^2 = SS_{\mathrm{r}}/ab(n-1)$	–	–	–
Gesamt	$SS_{\mathrm{t}} = \sum_{i=1}^{a}\sum_{j=1}^{b}\sum_{k=1}^{n}\left(Y_{ijk} - \bar{Y}_{\cdots}\right)^2$	$abn-1$	–	–	–	–

Voraussetzungen

Um die ANOVA im Allgemeinen und den Signifikanztest im Speziellen mittels der F-Verteilung anzuwenden, müssen drei Voraussetzungen geben sein:

1. die einzelnen Messungen müssen unabhängig voneinander sein;
2. die Streuung der Zielvariablen für jede Kombination der Faktorlevel ist normalverteilt, und
3. die jeweiligen Varianzen sind gleich groß.

Während bei Laborexperimenten explizit geprüft werden muss, ob etwa die Reihenfolge der Messungen einen Einfluss auf das Messergebnis hat – beispielsweise durch stetige Temperaturänderung oder Drift –, ist bei Computerexperimenten eine entsprechende Überprüfung nicht notwendig. Virtuelle Experimente sind in der Regel unabhängig, da alle Randbedingungen und Parameter explizit eingestellt werden können und die Simulation deterministisch ist. Selbst bei nicht-deterministischen Monte Carlo Simulationen ist Unabhängigkeit üblich, da die Zufallsparameter idealerweise nicht voneinander abhängig sind.

Die Bedingungen 2. und 3. können zusammen überprüft werden. Dazu wird getestet, ob die Verteilung aller Residuen einer Normalverteilung um den Mittelwert 0 mit einer einheitlichen Varianz folgt. Für den Test auf Normalverteilung der Residuen bieten sich formale Tests wie etwa der Anderson-Darling-Test an [136, 137]. Abweichungen von der Normalverteilung führen jedoch nicht zum grundsätzlichen Verwerfen der ANOVA als Methodik für die vorliegende Arbeit, da sie unabhängig von der Verteilung der Residuen weiterhin sehr gut die Sensitivität des Modells aufzeigt. Auch hinsichtlich der Präzision des F-Tests wird die Notwendigkeit der Normalität der Residuen kontrovers diskutiert. In der Studie von Blanca et al. [138] werden eine Vielzahl von Studien referenziert und eigene Untersuchungen durchgeführt, um zu beurteilen, wie robust die Berechnung des Alphafehlers beim F-Test gegenüber Abweichungen von der Normalität der Residuen ist. Es wird gezeigt, dass Studien, die ein einheitliches Maß für die Beurteilung der Robustheit verwenden, zu dem eindeutigen Ergebnis kommen, dass starke Abweichungen von der Normalität toleriert werden. Dies gilt insbesondere bei einer großen Anzahl an zugrunde liegenden Daten. Auch die Untersuchungen von Blanca et al. bestätigen diese Beurteilung, wobei in der Studie zum Teil sogar Exponential- anstatt Normalverteilungen betrachtet werden [138]. In der vorliegenden Arbeit wird zur Vollständigkeit der Untersuchungen auch der Anderson-Darling-Test auf Normalität der Residuen durchgeführt, jedoch werden die genannten Überlegungen bei der Diskussion der Ergebnisse mit berücksichtigt.

Besonderheiten bei Computerexperimenten

Aus dem realem Experiment heraus entwickelt, ist die ANOVA für Versuchsdesigns mit diskreten Faktorleveln und statistischen Schwankungen des Messergebnisses konzipiert. Da virtuelle Experimente jedoch in der Regel deterministisch sind, tritt bei

ihnen keine Streuung der Zielvariablen auf. Ein bestimmter Satz an Eingabeparametern resultiert bei wiederholter Simulation in demselben Messergebnis. Bezogen auf die ANOVA bedeutet dies, dass keine Residuen auftreten und damit der F-Test auf Signifikanz nicht sinnvoll durchgeführt werden kann. In diesem Fall kann jedoch weiterhin die Quadratsumme und deren Zerlegung in die Anteile verschiedener Faktoren gemäß der Gleichung (2.9) betrachtet und daraus die Sensitivität des Computerexperiments hinsichtlich der unterschiedlichen Faktoren und deren Interaktion analysiert werden.

Um auch den F-Test sinnvoll für Computerexperimente anzuwenden, muss auf eine andere Art eine Streuung der Messergebnisse erzeugt werden. Dazu bietet es sich an, die ANOVA nicht nach allen Parametern aufzuschlüsseln, die tatsächlich im virtuellen Experiment variiert wurden [131]. Wird beispielsweise ein Simulationsmodell mit n Parametern betrachtet, sollten bei der ANOVA nur $m < n$ Faktoren berücksichtigt werden, sodass die Variation der Parameter $m+1,\ldots,n$ eine Streuung der Messergebnisse und somit Residuen hervorruft. Alternativ können auch Zufallsvariablen in das Modell integriert werden, sodass das Simulationsergebnis entsprechenden Schwankungen unterliegt. Diese Vorgehensweise wird in der vorliegenden Arbeit angewendet, indem zufällige Realisierungen von kristallographischen Orientierungsverteilungen simuliert werden.

2.3.3 Multipler Mittelwertvergleich

Der F-Test der ANOVA eröffnet die Möglichkeit zu untersuchen, ob die entsprechende Nullhypothese statistisch signifikant abgelehnt werden kann. Falls die Nullhypothese nicht abgelehnt wird, ist entsprechend davon auszugehen, dass die Mittelwerte für unterschiedliche Faktorlevel gleich sind. Sofern die Nullhypothese anhand des F-Tests mit einer entsprechend kleinen Irrtumswahrscheinlichkeit abgelehnt wird, deutet dies auf signifikante Unterschiede der Mittelwerte hin. Es ist jedoch keine Aussage darüber zu treffen, welche Faktorlevel-Mittelwerte voneinander abweichen. Es besteht die Möglichkeit, dass nur ein Mittelwert abweicht und die anderen gleich sind, dass einige Mittelwerte verschieden sind und die restlichen gleich, oder aber dass sich alle Mittelwerte unterscheiden. Dementsprechend ist es für ein vollständiges Verständnis der Ergebnisse notwendig, für diejenigen Faktoren einen zusätzlichen Test durchzuführen, bei denen die Nullhypothese abgelehnt wird [139]. Als entsprechende Tests werden Methoden des multiplen Mittelwertvergleiches wie etwa derjenige nach Tukey-Kramer herangezogen [140]. Auf diese Weise können die Mittelwerte für unterschiedliche Faktorlevel miteinander verglichen werden, ohne dass eine Kumulierung des Alphafehlers auftritt. Somit können mögliche Zusammenhänge zwischen den Faktorleveln und der Zielvariablen erkannt werden.

Um genau zwei Mittelwerte eines Faktors zu vergleichen, eignet sich ein einfacher t-Test, der auf der Studentischen t-Verteilung beruht [135]. Abhängig vom Freiheitsgrad kann die t-Teststatistik und die zugehörige Irrtumswahrscheinlichkeit (p-Wert) berechnet und abhängig vom gewählten Signifikanzniveau festgestellt werden, ob die Nullhypothese gleicher Mittelwerte abgelehnt oder akzeptiert wird. Werden jedoch – wie bei der ANOVA üblich – mehr als zwei Mittelwerte verglichen, führt mehrfaches paarweises Anwenden des t-Tests zur Kumulierung des Alphafehlers. Wie in der Ab-

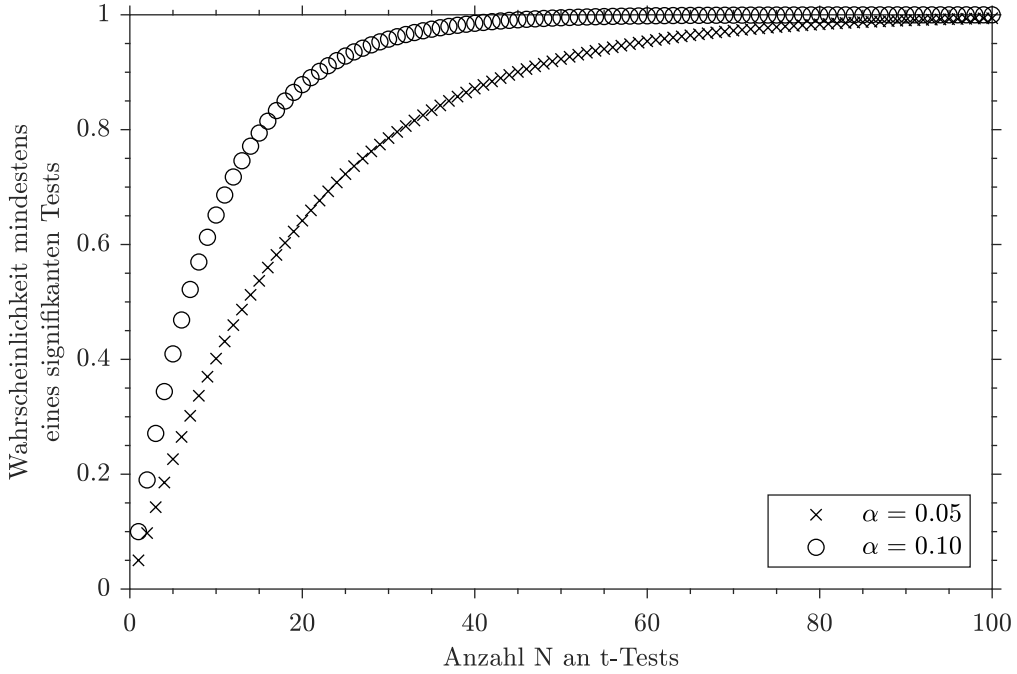


Abbildung 2.6: Darstellung des kumulierten Alphafehlers bei mehrfachem Testen, dass fälschlicherweise die Nullhypothese abgelehnt wird. Dabei steigt der Fehler gemäß $1-(1-\alpha)^N$ mit steigender Anzahl N der durchgeführten t-Tests. Für unterschiedliche Signifikanzniveaus $\alpha = 0{,}05$ und $\alpha = 0{,}10$ ist der qualitative Verlauf ähnlich, sodass sich beide Wahrscheinlichkeiten asymptotisch an eine Wahrscheinlichkeit von 1 annähern. Quantitativ liegen die Werte für den Fall $\alpha = 0{,}10$ über den Werten von $\alpha = 0{,}05$ und steigen insbesondere für kleine Werte von N schneller an.

bildung 2.6 dargestellt, nimmt der Fehler streng monoton zu und konvergiert für vielfaches Testen gegen 1. Dieses Verhalten wird auch als Fehlerinflation bezeichnet. Um dieser Zunahme des Gesamtfehlers entgegenzuwirken, werden multiple Vergleichstest genutzt. Bei ihnen werden mehrere Mittelwerte miteinander verglichen, aber durch das Festlegen eines globalen Signifikanzniveaus nimmt der Fehler trotz mehrfachen Testens nicht zu, sondern bleibt konstant.

In der vorliegenden Arbeit wird für den multiplen paarweisen Vergleich von Mittelwerten der Tukey-Kramer-Test verwendet, da seine Fehlerabschätzung, verglichen mit anderen Methoden, weder streng konservativ noch zu liberal ist [140]. Wenn allen Faktorleveln gleich viele Daten zugrunde liegen, dann ist das Signifikanzniveau des Tukey-Kramer-Tests insgesamt genau α. Variiert die Anzahl der Mess- oder Simulationsergebnisse zwischen den Faktorleveln, so ist der Test konservativ, und das Signifikanzniveau nimmt etwas ab [141]. Da bei den untersuchten Datensätzen vereinzelt Simulationen nicht konvergiert und somit gleich große Datenmengen nicht gewährleistet sind, bietet der Tukey-Kramer-Test eine gute Methode, um den Alphafehler zu begrenzen.

Bei dem Tukey-Kramer-Test wird die Nullhypothese

$$H_0 : D = \mu_i - \mu_{i\prime} = 0 \tag{2.15}$$

gegen die alternative Hypothese

$$H_\mathrm{a} : D = \mu_i - \mu_{i\prime} \neq 0 \tag{2.16}$$

getestet. Dabei sind die Indices i und i' verschieden, sodass die Hypothesen alle paarweisen Vergleiche der Mittelwerte für verschiedene Faktorlevel eines Faktors abbilden. Um die Nullhypothese zu testen, wird jeweils das Intervall

$$\hat{D} \pm Ts \tag{2.17}$$

berechnet, wobei

$$\begin{aligned}
\hat{D} =& \bar{Y}_{i\cdot} - \bar{Y}_{i'\cdot} \quad , \\
s^2 =& s^2\{\bar{Y}_{i\cdot}\} + s^2\{\bar{Y}_{i'\cdot}\} = s_\mathrm{e}^2 \cdot \left(\frac{1}{n_i} + \frac{1}{n_{i'}}\right) \quad , \\
T =& \frac{1}{\sqrt{2}} q_{k,\nu}(1-\alpha)
\end{aligned}$$

sind. Der Ausdruck s_e^2 bezeichnet den mittleren quadratischen Fehler (MSE, engl. *mean square error*). Er resultiert aus der ANOVA und ist in der Tabelle 2.2 in der Zeile der Residuen aufgelistet. Die Funktion $q_{k,\nu}$ ist die parametrisierte studentische Intervallverteilung (engl. *studentized range distribution*) mit der Anzahl k der Faktorlevel bzw. Gruppen und der Anzahl ν der Freiheitsgrade. Wie die F-Verteilung beruht auch die studentische Intervallverteilung auf der Annahme normalverteilter Datenpunkte. Schließlich kann die Nullhypothese (2.15) des paarweisen Vergleichs abgelehnt werden, wenn ein Intervall (2.17) für verschiedene i und i' nicht 0 enthält.

Alternativ kann auch um beide Mittelwerte $\bar{Y}_{i\cdot}$ und $\bar{Y}_{i'\cdot}$ das halbe Intervall gemäß

$$\bar{Y}_{i\cdot} \pm \frac{1}{2} Ts \quad \text{bzw.} \tag{2.18}$$

$$\bar{Y}_{i'\cdot} \pm \frac{1}{2} Ts \tag{2.19}$$

betrachtet werden. Die Nullhypothese (2.15) für einen paarweisen Vergleich ist dann abzulehnen, wenn sich die entsprechenden Intervalle nicht überlappen. Diese Betrachtungsweise lässt sich graphisch gut darstellen. So zeigt die Abbildung 2.7 ein Diagramm auf Basis der paarweisen Vergleiche. Auf der vertikalen Achse sind die unterschiedlichen Faktorlevel eines Faktors $X3$ dargestellt und auf der horizontalen Achse sind die zugehörigen Mittelwerte und Konfidenzintervalle der Zielvariablen aufgetragen. Gemäß dem Gesamtsignifikanzniveau α der Tukey-Kramer-Methode sind die Konfidenzintervalle für alle Faktorlevel gleich groß. Die Betrachtung der Intervalle (2.18) und (2.19) liefert gegenüber der oben dargestellten Herangehensweise (2.17) den Vorteil, dass ggf. differenziert werden kann, welcher Mittelwert beim paarweisen Vergleich

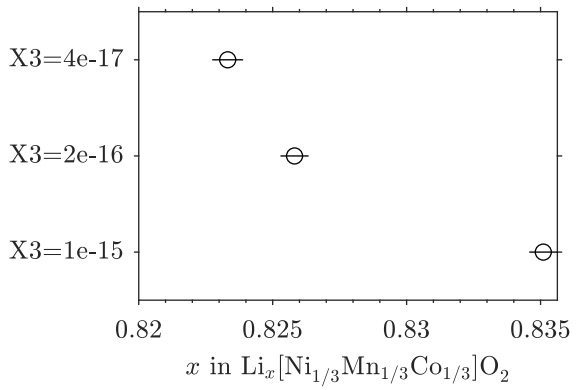


Abbildung 2.7: Diagramm zum paarweisen Vergleich von Faktorlevel-Mittelwerten

größer bzw. kleiner ist. Wird die Nullhypothese abgelehnt und der multiple paarweise Vergleich der Mittelwerte auf diese Weise graphisch dargestellt, ist schnell zu erkennen, welche Paare signifikant verschieden sind und in welche Richtung sie sich verschieben. So ermöglicht die Darstellung in der Abbildung 2.7 einen schnellen Hinweis darauf, ob zwischen den Faktorleveln und der Zielvariablen gegebenenfalls ein Zusammenhang besteht. In dem dargestellten Beispiel ist etwa der Trend zu erkennen, dass mit zunehmendem Wert des Faktors $X3$ auch der jeweilige Faktorlevelmittelwert der Zielvariable signifikant zunimmt.

3 Experimentelle Untersuchungen

Wie in der Einordnung in den Stand der Wissenschaft im Abschnitt 1.4 erläutert, wird heutzutage die Morphologie polykristalliner Sekundärpartikel überwiegend mit rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen untersucht und die kristallographische Orientierung von Übergangsmetall-Schichtoxiden häufig mithilfe von transmissionselektronenmikroskopischen Methoden analysiert. Mit Rasterelektronenmikroskopen können zwar komplette Sekundärpartikel sowie Querschnitte von ihnen analysiert werden, jedoch liefern sie nur eindimensionale Intensitätswerte als Messdaten. Die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie ermöglicht sogar, die Atomsäulen der Kristallgitter aufzulösen und somit kristallographische Orientierungen der Primärpartikel zu bestimmen. Bei solch hochaufgelösten Messverfahren können jedoch nur sehr kleine Regionen von hunderten Nanometern Größe betrachtet werden, sodass entsprechende Aufnahmen nur wenige Primärpartikel abbilden können. Um komplette Querschnitte von polykristallinen Sekundärpartikel untersuchen zu können und dabei nicht nur die morphologische Gestalt der Primärpartikel mit einem hohen Kontrast aufzulösen, sondern gleichzeitig auch die kristallographische Orientierung aller geschnittenen NMC Kristalle und somit die Textur zu messen, wird in der vorliegenden Arbeit die Elektronenrückstreubeugung (EBSD) angewendet. Sie wird in der Batterieforschung bisher verhältnismäßig selten genutzt, bietet jedoch ausgesprochen gute Möglichkeiten, umfassende Informationen über die morphologischen und kristallographischen Eigenschaften polykristalliner Sekundärpartikel zu gewinnen. Dies ist insbesondere darin begründet, dass sie bei einer Auflösung im zweistelligen Nanometerbereich dreidimensionale Orientierungsinformationen misst und somit gegenüber einer eindimensionalen Intensitätsmessung wesentlich mehr und kontrastreichere Informationen über die Kristallite liefert.

Um polykristalline $Li[Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}]O_2$ Sekundärpartikel detailliert experimentell zu untersuchen, wird in diesem Kapitel die Elektronenrückstreubeugung (EBSD) als experimentelle Methode angewendet. Die untersuchten Proben entstammen dabei einem kommerziellen Kathodenpulver und sind im Abschnitt 3.1 beschrieben. Im darauf folgenden Teil ist die experimentelle Durchführung der EBSD-Messung sowie die Probenpräparation mittels Ionenstrahl beschrieben. Das dargestellte Experiment wurde vom Fraunhofer Institut für Keramische Technologien und Systeme IKTS in Dresden im Rahmen einer Beauftragung an fünf polykristallinen Sekundärpartikel durchgeführt. Die Rohdaten werden in der vorliegenden Arbeit sowohl mit etablierten als auch neu entwickelten Methoden ausgewertet und die Ergebnisse diskutiert. Die Auswertungsmethodiken – insbesondere die Methodik zum Vergleich zwischen morphologischen und kristallographischen Orientierungen auf Basis eines Vektorfeldansatzes – werden im Abschnitt 3.3 entwickelt und erläutert. Die resultierenden Ergebnisse werden im Abschnitt 3.4 dargestellt und diskutiert, wodurch umfangreiche Erkenntnisse hinsichtlich der inneren Struktur der polykristallinen NMC Partikel gewonnen wer-

den. Abschließend werden Schlussfolgerungen gezogen, die aus der Untersuchung der Kathodenpartikel mittels EBSD erlangt werden können.

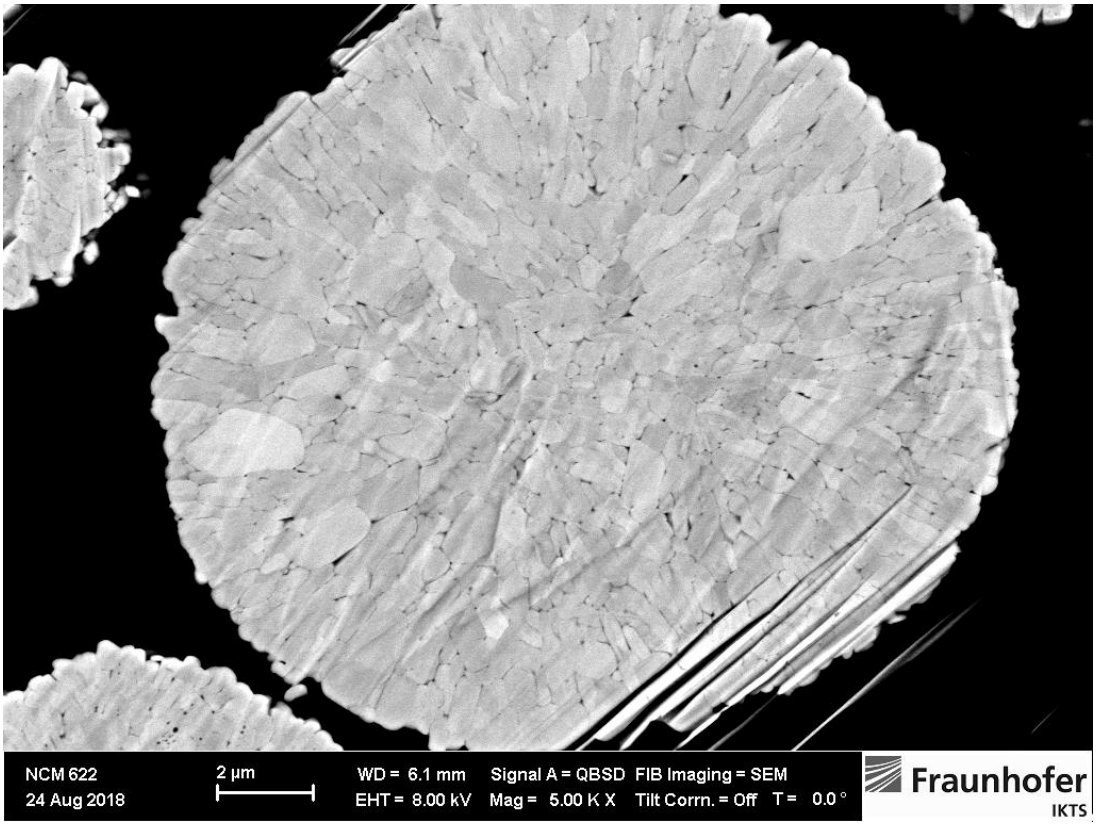
3.1 Untersuchtes NMC622 Kathodenpulver

Die experimentellen Untersuchungen der vorliegenden Arbeit werden an kommerziellen $Li[Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}]O_2$(NMC622) Sekundärpartikeln durchgeführt, die auch in der Arbeit von Wegener et al. [119] analysiert werden. Da das Kathodenmaterial nicht selbst synthetisiert wurde, sind die genauen Prozessparameter zur Herstellung des NMC622 Pulvers nicht bekannt. Außerdem liegen keine Informationen vor, ob die Partikel dotiert, beschichtet oder anderweitig modifiziert wurden. Aus dem zugehörigen Datenblatt des Pulvers sind jedoch die finale chemische Zusammensetzung und einige Kenngrößen der Partikelgrößenverteilung bekannt. Die entsprechenden Informationen sind in der Tabelle 3.1 aufgelistet. Aus ihnen geht hervor, dass das atomare Verhältnis der Übergangsmetalle Nickel, Mangan und Kobalt fast exakt sechs zu zwei zu zwei beträgt. Hinsichtlich der Partikelgrößenverteilung weist das kommerzielle Pulver typische Größen auf, wobei der D-50 Wert von 11,5 µm mit typischen Partikeldurchmessern von etwa 10 µm [45, 58, 63, 71, 76] korrespondiert .

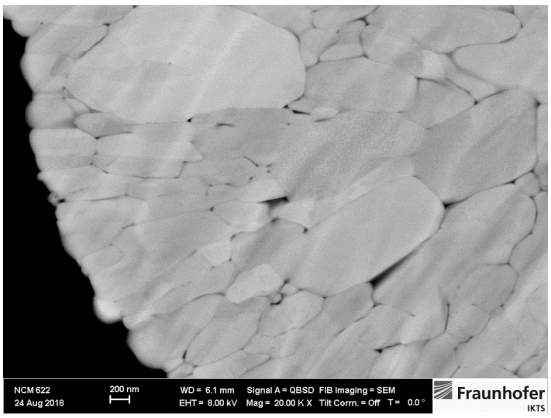
Tabelle 3.1: Chemische Zusammensetzung der NMC622 Partikel sowie Kenngrößen der Größenverteilung der Sekundärpartikel, aus Wegener et al. [119]

Chemische Zusammensetzung	
Wasser	0,005 %
Kobalt	20,0 Mol%
Nickel	60,2 Mol%
Mangan	19,9 Mol%
Kalzium	0,003 %
Kupfer	< 0,001 %
Eisen	< 0,001 %
Natrium	0,029 %
Partikelgrößen	
D-10	6,3 µm
D-50	11,5 µm
D-90	19,8 µm

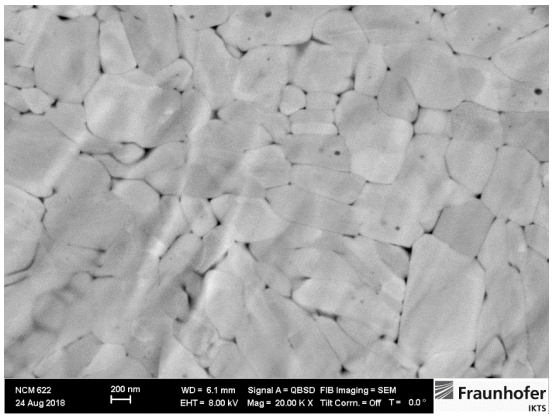
Hinsichtlich der polykristallinen Struktur der Sekundärpartikel wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Querschnitten einzelner Sekundärpartikel erstellt. Diese Aufnahmen sind in der Abbildung 3.1 abgebildet. Es ist zu erkennen, dass die einzelnen Primärpartikel kompakt angeordnet und nur wenige, sehr kleine Poren vorhanden sind. Außerdem scheinen die meisten oberflächennahen Primärpartikel elongiert und mit der langen Halbachse radial ausgerichtet zu sein. Hinsichtlich der Form der Sekundärpartikel ist auf den SEM Aufnahmen zu erkennen, dass sie nahezu sphärisch sind und nur minimale Längenänderungen im Radius aufweisen.



(a) Übersichtsaufnahme eines polykristallinen Sekundärpartikels



(b) Detailaufnahme vom Partikelrand



(c) Detailaufnahme vom Partikelzentrum

Abbildung 3.1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen an einem Querschnitt eines polykristallinen Sekundärpartikels des kommerziellen NMC622 Pulvers. Der Querschnitt wurde mit einem Ionenstrahlböschungsschnitt präpariert, sodass die innere morphologische Struktur der Sekundärpartikel zu erkennen ist. Es können verschieden geformte und unterschiedlich große Primärpartikel sowie kleine Poren identifiziert werden. Die Aufnahmen sind im Rahmen einer Beauftragung des Fraunhofer IKTS entstanden.

3.2 Experimentelles Vorgehen

Das dem experimentellen Kapitel dieser Arbeit zugrunde liegende Experiment mittels Elektronenrückstreubeugung (EBSD) wurde vom Fraunhofer Institut für Keramische Technologien und Systeme IKTS in Dresden durchgeführt. Dementsprechend basiert dieser Abschnitt 3.2 auf den Ausführungen der Koautoren der wissenschaftlichen Studie von Wegener et al. [119], in der sie die experimentelle Durchführung beschreiben.

Vor dem eigentlichen EBSD-Experiment muss die zu untersuchende Probe präpariert werden. Dazu wird das NMC622 Pulver in Epoxidharz eingebettet und anschließend mithilfe des Ionenstrahlböschungsschnittverfahrens [142] ein Querschnitt durch die eingebetteten Partikel des Pulvers vollzogen. Der Querschnitt wurde dabei unter einem Winkel von 90° durchgeführt und dazu ein EM TIC020 Triple Ion-Beam Cutter (Leica Microsystems GmbH, Wien) verwendet. Durch diese Art der Probenpräparation kann eine besonders glatte Querschnittsfläche erzeugt werden, welche für eine gute Signalqualität bei der EBSD-Messung notwendig ist.

Insgesamt beträgt die Größe der präparierten Fläche etwa $1{,}5\,\mathrm{mm}^2$. Um diese präparierte Fläche und somit die innere Struktur der Sekundärpartikel zu betrachten, werden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen mit einer FE-SEM NVision 40 (Carl Zeiss Microscopy GmbH, Oberkochen) durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung beträgt bei diesen Messungen $8\,\mathrm{kV}$ und der resultierende Intensitätskontrast wird mit einem Vier-Quadranten-Rückstreu-Elektronendetektor (QBSD) gemessen. Entsprechende Aufnahmen sind in den Abbildungen 3.1 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Querschnitte grundsätzlich eine hohe Qualität fast ohne Artefakte aufweisen. Im unteren rechten Bereich der Aufnahme 3.1(a) ist jedoch zu sehen, dass beim Ionenschnitt Kanten in das Material geschnitten wurden.

Bei der Untersuchung der Sekundärpartikel besteht eine Herausforderung darin, die Partikel möglichst in der Äquatorebene – also direkt durch deren Zentrum – zu schneiden. Da viele Partikel in Epoxidharz eingebettet werden und ein einzelner Böschungsschnitt für alle Partikel durchgeführt wird, werden vor der EBSD-Messung mittels SEM diejenigen Partikel identifiziert, bei denen zu vermuten ist, dass sie nahe der Äquatorebene geschnitten wurden. Als Anhaltspunkt dient dafür die Größe der Querschnittsfläche der Sekundärpartikel. Je größer das Partikel im Querschnitt erscheint, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit, dass das entsprechende Sekundärpartikel in der Äquatorebene geschnitten wurden.

Die prinzipielle Funktionsweise der EBSD-Methode ist im Abschnitt 2.2 erläutert. An dieser Stelle werden die wesentlichen Einstellungen bei den EBSD-Messungen der vorliegenden Arbeit beschrieben, sodass entsprechende Untersuchungen bei Bedarf reproduziert werden können. Für die Messung wird die Probe um einen Winkel von 70° geneigt, sodass die einfallenden Elektronen an der Querschnittsfläche gebeugt und zurückgestreut werden können. Die einfallenden Elektronen weisen dabei eine Energie von $10\,\mathrm{keV}$ auf und werden nach der Interaktion mit der Probenoberfläche von einem HKL Nordlys S (Oxford Instruments GmbH, Wiesbaden) EBSD-Detektor gemessen. Anschließend werden die detektierten Beugungsmuster (Kikuchi Bänder) automatisiert

in entsprechende Orientierungsinformationen in Form von Bunge-Winkel umgerechnet, wobei die Gitterparameter des NMC622 aus der Tabelle 3.2 verwendet werden.

Tabelle 3.2: Gitterparameter des NMC622 entsprechend der Arbeit von Yue et al. [143]

Raumgruppe/-nummer	$R\bar{3}m$ / 166
a, b	2,872 nm
c	14,221 nm
α, β	90°
γ	120°

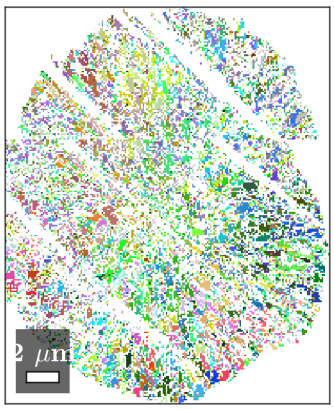
Die resultierenden Messergebnisse werden in Form von Falschfarbenbildern dargestellt. Dazu werden die Bunge-Winkel in die Fundamentalzone des NMC622 Kristalls transformiert und normiert, sodass diese Werte eins-zu-eins in den RGB-Farbcode konvertiert werden können. Insgesamt wurden fünf Partikel mithilfe der EBSD-Methode vermessen. Die entsprechenden Falschfarbenbilder sind in der Abbildung 3.2 dargestellt. In der Tabelle 3.3 sind Informationen über die jeweilige Auflösung und die Breite der gescannten ROI zusammengefasst. Mit einer Auflösung zwischen 49,7 nm bis 101,0 nm ist das Raster ausreichend fein, um die Primärpartikel detailliert aufzulösen.

Tabelle 3.3: Auflösung und Bildbreite für die Messungen der fünf Partikel

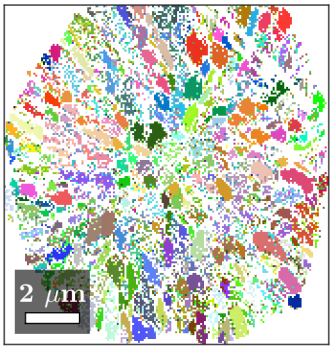
Partikel	Auflösung nm^{-1}	Breite der ROI μm^{-1}
P1	101,0	21,11
P2	72,0	12,74
P3	74,2	15,73
P4	49,7	13,12
P5	52,1	14,17

3.3 Auswertung

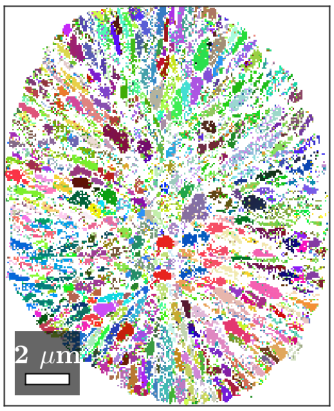
Die Verteilungen der Falschfarben in der Abbildung 3.2 zeigen keine offensichtlichen Trends oder Korrelationen, sodass die EBSD-Messung zunächst zwar kontrastreiche Informationen über die Kristallite liefert, deren kristallographische Orientierung jedoch scheint zufällig zu sein. Da für die Beantwortung vieler Fragestellungen der Kontrast von SEM-Bildern ausreicht, ist die EBSD-Methode bisher in der Batterieforschung nicht weit verbreitet. Wie im Abschnitt 1.4.2 erläutert, werden EBSD-Messungen meistens zur qualitativen Beantwortung der Fragestellung angewendet, wie ein- oder polykristallin bestimmte Aktivmaterialien sind. Im Folgenden zeigt sich jedoch einerseits, wie der große Kontrast der EBSD-Messungen genutzt werden kann, um automatisiert morphologische Informationen zu bestimmen, und andererseits, dass eine systematische Auswertung der kristallographischen Informationen statistisch abgesicherte Korrelationen offenbaren kann.



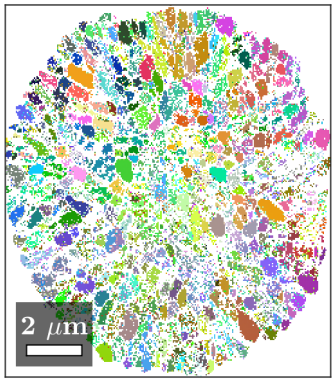
(a) Partikel P1



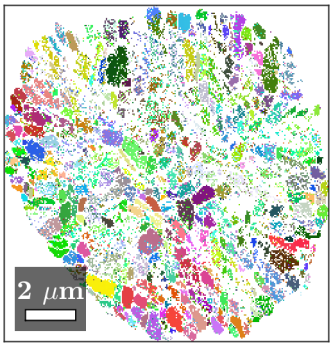
(b) Partikel P2



(c) Partikel P3



(d) Partikel P4



(e) Partikel P5

Abbildung 3.2: Darstellung der mittels EBSD gemessenen kristallographischen Orientierungen als Falschfarbenbilder für die fünf untersuchten Partikel, nach Wegener et al. [119]. Die Auflösung und die Breite der ROI sind für die jeweiligen Partikel in der Tabelle 3.3 aufgelistet.

In diesem Abschnitt wird dargelegt, wie die gemäß Abschnitt 3.2 erhobenen Messdaten ausgewertet werden. Da das EBSD-Singal im Bereich von u.a. Korngrenzen lückenhaft ist, wird zunächst die geometrische Gestalt der Primärpartikel rekonstruiert, um später Fragestellungen im Zusammenhang mit der Morphologie beantworten zu können. Obwohl SEM-Aufnahmen sensibler hinsichtlich der Präsenz von Material sind, wird dennoch das EBSD-Signal genutzt, um die Gestalt der Primärpartikel zu untersuchen. Aufgrund der dreidimensionalen Orientierungsinformation liefert die EBSD-Messung, verglichen mit SEM-Aufnahmen, einen höheren Kontrast zwischen den einzelnen Körnern. Auf der Basis der rekonstruierten Körner werden diese mittels Ellipsen gefittet, um deren Gestalt besser quantifizieren zu können. Durch die Rekonstruktion der Körner ergibt sich auch die Möglichkeit, die Korngrenzen zwischen den verschiedenen Körnern zu analysieren. Dazu werden die Missorientierungen an Korngrenzen in der Achse-Winkel Konvention dargestellt und die gemessenen Missorientie-

rungen in der Fundamentalzone der R$\bar{3}$m Raumgruppe abgebildet und ausgewertet. Schließlich wird dargestellt, wie zwei Vektorfelder miteinander verglichen werden können, um Informationen über die Ausrichtungen im Raum zu erhalten. Diese Methode wird im Kapitel 3.4 in unterschiedlichen Zusammenhängen angewendet, um sowohl Fragestellungen zur Morphologie als auch zur Kristallographie der Primärpartikel sowie zu deren Korrelation zu adressieren.

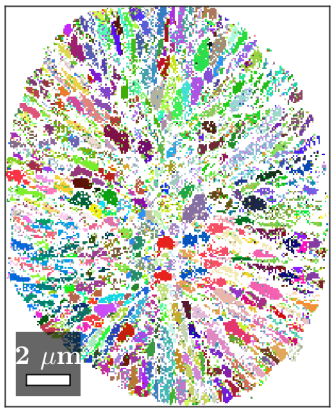
3.3.1 Rekonstruktion der Kristallite aus den Rohmessdaten

Verschiedene Ursachen können dazu führen, dass bei der EBSD-Messung kein eindeutiges Beugungsmuster gemessen und somit der entsprechende Datenpunkt nicht mit einer eindeutigen Orientierung indiziert werden kann. So ergeben sich insbesondere im Bereich von Korngrenzen Leerräume, die nicht notwendigerweise auf Messfehler oder Porenräume zurückzuführen sind, sondern in der fehlenden Periodizität der Atome an Grenzflächen begründet sind. Anhand der EBSD-Daten ist es kaum möglich, auf die Ursache einer fehlenden Indizierung zu schließen. Da zudem die SEM-Aufnahmen (siehe Abb. 3.1) zeigen, dass nur eine geringe Porosität innerhalb der Sekundärpartikel vorherrscht, wird bei der folgenden Rekonstruktion der Körner von einem porenfreien Sekundärpartikel ausgegangen. Für die folgende Auswertungsmethodik hinsichtlich der Morphologie und Kristallographie kann diese geringfügige Approximation angenommen werden, ohne dass signifikante Fehler zu erwarten sind.

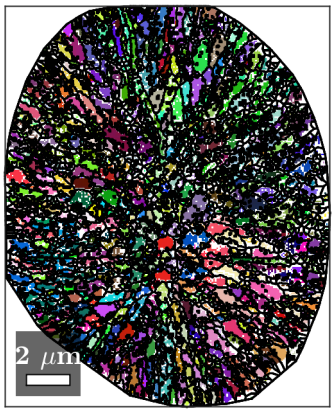
Für die Rekonstruktion der Kristallite auf der Basis der EBSD-Messungen wird die MATLAB® Toolbox MTEX in der Version 5.3.1 verwendet [144, 145, 146]. Im Verlaufe der Identifizierung der Kristallite müssen verschiedene Parameter festgelegt werden. Dabei orientieren sich die Vorgehensweise und die Wahl der Parameter an entsprechender Literatur [147, 148, 149]. Im Folgenden wird die Vorgehensweise allgemein beschrieben, wie sie für alle Partikel angewendet wird. Um den Abschnitt übersichtlich zu gestalten, wird die Visualisierung der jeweiligen Schritte ausschließlich an dem Partikel P3 vorgenommen. Die entsprechenden Abbildungen für die weiteren vier Partikel sind im Anhang (siehe Abschnitt A.1) zu finden. Die Visualisierungen der EBSD Daten wurden in der vorliegenden Arbeit mit der Toolbox MTEX erstellt.

Zunächst werden die EBSD-Daten eingelesen und als Falschfarben dargestellt. Die Falschfarben in allen Abbildungen 3.3 ergeben sich aus den drei gemessenen Bunge-Winkeln (siehe Abschnitt 2.2), die in die drei RGB Farben konvertiert werden. Die Rohdaten in der Abbildung 3.3(a) zeigen somit, an welchen Messpunkten $Li[Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}]O_2$ vorliegt und wie die Einheitszelle des NMC Kristalls im Raum orientiert ist. Nicht indizierte weiße Bereiche deuten darauf hin, dass aufgrund fehlenden Materials, schlechter Probenpräparation, zu grober Messauflösung oder durch Messfehler keine eindeutigen Kukuchi-Bänder des NMC622 Kristalls gemessen werden konnten. Mittels der `calcGrains` Funktion von MTEX werden anschließend anhand der indizierten Bereiche Körner identifiziert, die zueinander Missorientierungen aufweisen, die einen Schwellwert von $5°$ überschreiten. Aus dieser Vorgehensweise resultieren die Korngrenzen der Abbildung 3.3(b). Für das dargestellte Partikel P3 ergeben sich aus den 20694 indizierten Pixeln insgesamt 4265 unabhängige Regionen. Als Nächstes werden alle Bereiche herausgefiltert, denen bei der Rekonstruktion der Körner weniger

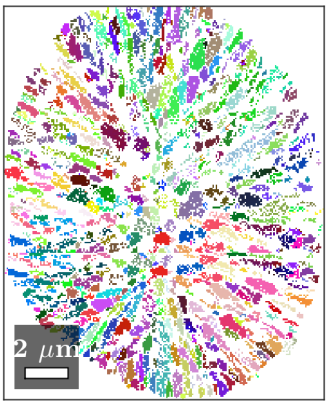
als 5 Pixel zugrunde liegen. Die zu diesen Regionen gehörenden EBSD-Messdaten werden aufgrund des geringen Messsignals als fehlerhaft oder verrauscht betrachtet und aus dem Rohdatensatz herausgenommen, sodass sich der gefilterte EBSD-Datensatz in der Abbildung 3.3(c) mit 15961 Datenpunkten ergibt. Anschließend wird dieser Datensatz erneut mittels der Funktion `calcGrains` und mit einem Schwellwert von 5° segmentiert. Es ergeben sich 653 Körner (siehe Abb. 3.3(d)), deren Korngrenzen schließlich mittels der Funktion `smooth` um den Grad 2 geglättet werden, wodurch eine Segmentierung entsprechend der Abbildung 3.3(e) resultiert. Schließlich wird mithilfe der Quaternionen (siehe Abschnitt 2.2.2) für jedes Korn die durchschnittliche Orientierung berechnet und dem jeweiligen Korn zugewiesen, sodass das Sekundärpartikel in einzelne Kristallite entsprechend der Abbildung 3.3(f) segmentiert wird.



(a) Bunge Falschfarbenbild der EBSD-Rohmessdaten



(b) Rekonstruierte Körner mittels `calcGrains`



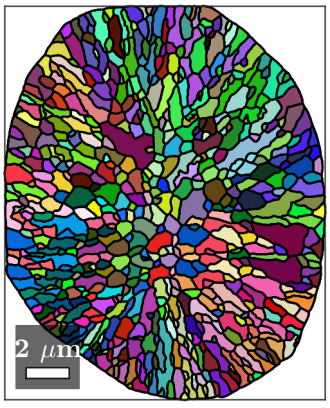
(c) Bunge Falschfarbenbild der gefilterten EBSD-Daten



(d) Rekonstruierte Körner mittels `calcGrains`



(e) Geglättete Korngrenzen mittels `smooth`



(f) Bunge Falschfarbenbild der durchschnittlichen Orientierung der Körner

Abbildung 3.3: Analyse mittels MTEX, um aus den EBSD-Rohmessdaten die Körner innerhalb des Sekundärpartikels P3 zu rekonstruieren

Die Tabelle 3.4 liefert einen Überblick über die Anzahl der Datenpunkte und der rekonstruierten Körner für alle fünf Partikel, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht wurden. Die entsprechenden Visualisierungen der Rekonstruktionsschritte sind für die Partikel P1, P2, P4 und P5 im Anhang in den Abbildungen A.2 bis A.5 dargestellt.

Tabelle 3.4: Übersicht für die Partikel P1 bis P5 wie sich die Anzahl der Datenpunkte durch das Filtern reduziert und wieviele Körner letztlich identifiziert werden. Die zugehörigen Abbildungen sind in 3.3 und A.2 bis A.5 dargestellt.

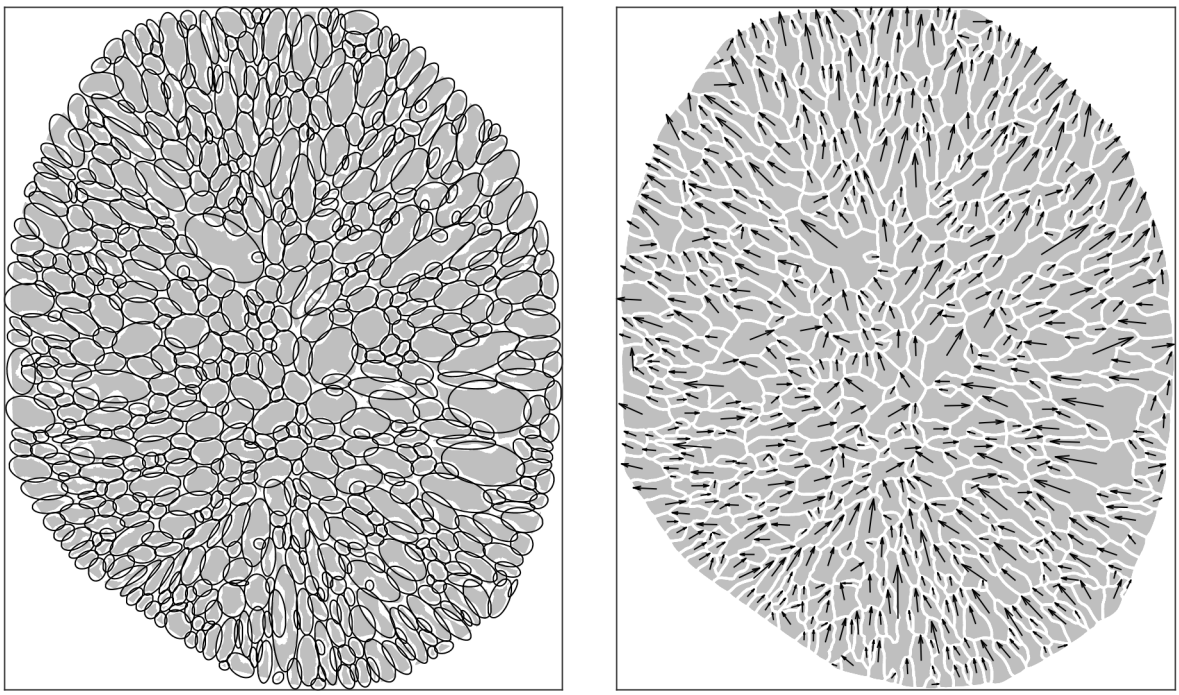
Partikel	Anzahl der		Anzahl der	
	Datenpunkte	Körner	Datenpunkte	Körner
	(Rohdaten)		*(gefilterte Daten)*	
P1	16840	6614	8106	799
P2	12832	2539	9975	424
P3	20694	4265	15961	653
P4	25379	4579	20158	679
P5	22170	3836	17748	494

Auf Basis der morphologischen Rekonstruktion der Primärpartikel wird mithilfe von der `fitEllipse` Funktion von MTEX jedes Korn mit einer Ellipse gefittet. Dabei wird mittels des Flächenmoments der rekonstruierten Primärpartikel eine bestmögliche Ellipse abgeschätzt. Der Fit wird so ausgeführt, dass die Fläche des ursprünglichen Korns und die Fläche der Ellipse gleich groß sind. Diese Art des Fittings ist robust gegenüber großen Unregelmäßigkeiten in der Form der Querschnittsfläche und möglichen Löchern. Mathematische Details zur Vorgehensweise des Fittings sind in einer Veröffentlichung von Mulchrone und Choudhury [150] zu finden. Die resultierenden Ellipsen für die untersuchten Sekundärpartikel der vorliegenden Arbeit sind in den Darstellungen 3.4(a) und A.10 sowie deren lange Halbachsen in den Abbildungen 3.4(b) und A.11 dargestellt.

3.3.2 Analyse der Korngrenzen

Um Missorientierungen im Allgemeinen und in diesem Abschnitt Korngrenzen im Speziellen zu untersuchen, eignet sich besonders die Achse-Winkel Repräsentation aus dem Abschnitt 2.2.2. Während bei der Bunge Konvention (siehe ebenfalls 2.2.2) drei Rotationsachsen und drei entsprechende Winkel zur Beschreibung einer Rotation verwendet werden, bedarf es in der Achse-Winkel Repräsentation lediglich einer Achse und eines Winkels. Dies erleichtert bis zu einem gewissen Grad das intuitive Verständnis, wenn in diesem Abschnitt die Analyse der Korngrenzen in der Achse-Winkel Repräsentation durchgeführt wird.

Ausgehend von den oben dargestellten rekonstruierten Primärpartikel, zeigen die Graphiken in der Abbildung 3.5 den Missorientierungswinkel zwischen benachbarten Körnern zum einen als räumlich aufgelöste Visualisierung in Graustufen und zum anderen als Histogramm. Aufgrund von Symmetrien in der Kristallstruktur von NMC

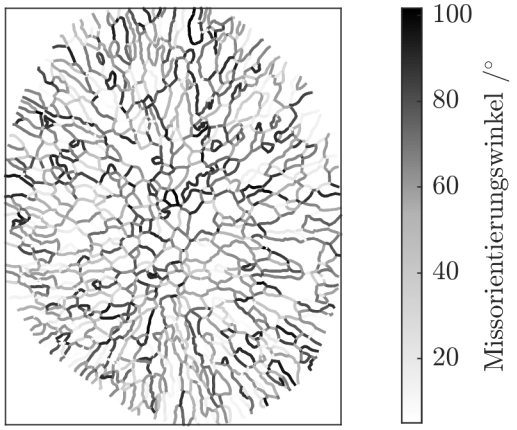


(a) Gefittete Ellipsen **(b)** Lange Halbachse der Ellipsen

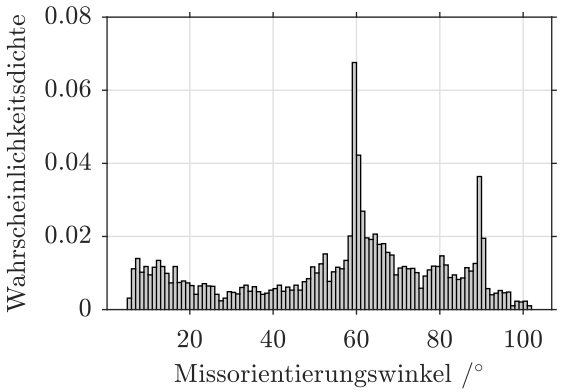
Abbildung 3.4: Darstellung der gefitteten Ellipsen sowie deren jeweilige lange Halbachse für das Partikel P3

(Raumgruppe R$\bar{3}$m) treten maximal Winkel bis 103 ° auf. Gemäß der Methode zur Rekonstruktion der Primärpartikel wird für die Identifikation von Körnern ein Schwellwert von 5 ° festgelegt, sodass die Missorientierungen zwischen benachbarten Körnern in dem Bereich [5 °, 103 °] liegen. Die entsprechenden Abbildungen für die weiteren vier untersuchten Partikel sind in den Abbildungen A.24 und A.25 im Anhang dargestellt.

Für alle Partikel ist eindeutig zu erkennen, dass in den jeweiligen Histogrammen bei 60 ° und 90 ° Peaks stark ausgeprägt sind. Um die Ursache der Peaks zu untersuchen, werden für jedes Partikel alle Missorientierungen in den Intervallen [59 °, 61 °] und [89 °, 91 °] genauer analysiert. Die entsprechenden Missorientierungen sind für das Partikel P3 in der Abbildung 3.6 in der Achse-Winkel Konvention dargestellt. Dabei sind alle Missorientierungen in die Fundamentalzone für die Raumgruppe R$\bar{3}$m transformiert und als Punkte eingezeichnet. Die entsprechenden Abbildungen für die weiteren vier Partikel sind im Anhang in der Abb. A.26 und A.27 dargestellt. Gemäß der Definition der Achse-Winkel Repräsentation haben alle Punkte eines Peaks in der Fundamentalzone den gleichen Abstand vom Koordinatenursprung (bzw. liegen gemäß der Breite des Peaks in einer Kugelschale mit einer Dicke von 2), jedoch kann die Richtung der Rotationsachse für Missorientierungen eines Intervalls variieren. Außerdem wird für die jeweiligen Intervalle der Mittelwert berechnet. Dazu werden die Missorientierungen in Quaternionen dargestellt und über einen Minimierungsansatz diejenige Orientierung bestimmt, für die der mittlere Abstand zu den Missorientierungen am geringsten ist [120]. Diese Methode ist in der MATLAB® Toolbox MTEX implemen-



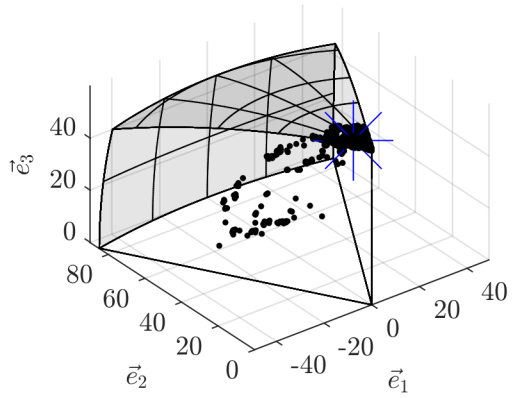
(a) Räumliche Verteilung des Missorientierungswinkels an den Korngrenzen



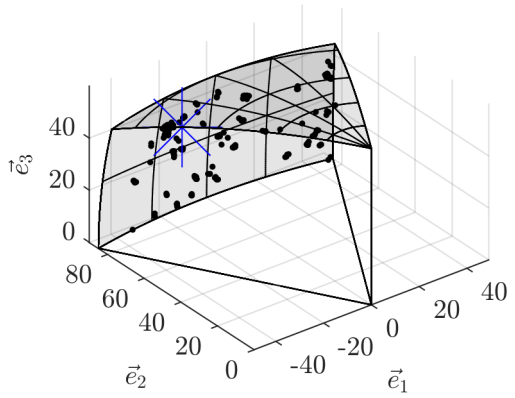
(b) Statistische Verteilung des Missorientierungswinkel als Histogramm, nach Wegener et al. [119]

Abbildung 3.5: Darstellung des Missorientierungswinkels an den Korngrenzen des Sekundärpartikels P3 gemäß der Achse-Winkel Repräsentation

tiert und wird für die Bestimmung des Mittelwerts genutzt. In den Abbildungen 3.6, A.26 und A.27 ist die mittlere Orientierung mit einem blauen Asterisk markiert. Die gemittelte Missorientierung repräsentiert somit näherungsweise alle Missorientierungen eines Peaks, sodass ihre Analyse im Kapitel 3.4.4 aufschlussreiche Informationen über die Peaks liefert.



(a) Missorientierungen im Intervall [59°, 61°]



(b) Missorientierungen im Intervall [89°, 91°]

Abbildung 3.6: Darstellung ausgewählter Missorientierungen an den Korngrenzen des Partikels P3 in der Fundamentalzone der Raumgruppe R$\bar{3}$m in der Achse-Winkel Repräsentation

3.3.3 Methodenentwicklung zum Vergleich zweier Vektorfelder

In diesem Abschnitt wird eine Methodik zum Vergleich zweier Vektorfelder entwickelt, die in ähnlicher Form bereits in der Veröffentlichung von Wegener et al. [119] beschrieben wurde. Ziel der Methode ist es, eine normierte Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung des Missorientierungswinkels zwischen den Vektoren zweier Vektorfelder zu berechnen. Dabei sind die Elemente der beiden Vektorfelder dreidimensionale Vektoren, und als Missorientierungswinkel wird der kleinste Winkel zwischen zwei Vektoren bezeichnet. Die Methodik wird dabei am Beispiel der mittels EBSD gemessenen Orientierungen des $\vec{c}$-Basisvektors des NMC Kristallgitters und einem im sphärischen Kontext des Sekundärpartikels radialen Referenzvektorfeld entwickelt. Dies entspricht der Anwendung der Methodik, wie sie für den Abschnitt 3.4.2 durchgeführt wird. Grundsätzlich kann diese Methode auf den Vergleich zweier beliebiger Vektorfelder übertragen werden, wie es für die Abschnitte 3.4.1 und 3.4.3 der Fall ist.

Bevor der eigentliche Vergleich zwischen den zwei Vektorfeldern vorgenommen wird, werden für den hier konkret beschrieben Anwendungsfall zwei parallele Schritte vorab durchgeführt. Das erste Vektorfeld ergibt sich, indem gemäß der EBSD-Rohdaten für jeden Datenpunkt die Orientierung des $\vec{c}$-Basisvektors berechnet wird. Auf diese Weise resultiert das Vektorfeld $\boldsymbol{U}$ mit $\vec{u} \in \mathbb{R}^3$. In der Abbildung 3.7 ist dieser Vorgang als Schritt 2a dargestellt, wobei für die Visualisierung des Vektorfeldes $\boldsymbol{U}$ die Projektion der Vektoren auf die betrachtete Ebene abgebildet ist. Der in den EBSD-Messungen enthaltene zufällige Fehler durch Rauschen wird als sehr klein eingeschätzt. Zudem basiert die Untersuchung der EBSD-Rohdaten für alle fünf Partikel auf wesentlich mehr als 10.000 Datenpunkten (siehe Tab. 3.4), sodass der statistische Fehler als vernachlässigbar angenommen wird.

Das zweite Vektorfeld wird ermittelt, indem zunächst, ausgehend von der Gestalt des Sekundärpartikels im betrachteten Querschnitt, der Mittelpunkt des näherungsweise sphärischen Partikels abgeschätzt wird (siehe Schritt 1 in der Abb. 3.7). Die Lage des Mittelpunktes in der Schnittebene kann dabei relativ präzise bestimmt werden. Grundsätzlich kann auch ein Mittelpunkt abgeschätzt werden, der vor oder hinter der betrachteten Schnittebene liegt, sodass die dritte Koordinate des Mittelpunkts ungleich null ist. Diese Einschätzung ist jedoch mit einer größeren Unsicherheit verbunden und wird durch systematisches Testen vorgenommen. Diese Abschätzung wurde für die fünf untersuchten Partikel im Rahmen einer vom Verfasser dieser Arbeit betreuten Bachelorarbeit [151] durchgeführt und liefert für die fünf Partikel Mittelpunkte, die $-2{,}02\,\mu m$, $+2{,}05\,\mu m$, $\pm 0{,}00\,\mu m$, $+1{,}44\,\mu m$ bzw. $-1{,}30\,\mu m$ vor der Schnittebene liegen. Relativ zum identifizierten Mittelpunkt wird in allen indizierten EBSD-Messpunkten ein radialer Vektor generiert. Auf diese Weise – wie im Schritt 2b in der Abb. 3.7 veranschaulicht – ergibt sich das zweite, radiale Referenzvektorfeld $\boldsymbol{V}$ mit $\vec{v} \in \mathbb{R}^3$. Für dieses Vektorfeld wird aufgrund der Unsicherheiten bei der Identifizierung des Mittelpunkts ein systematischer Fehler angekommen. Die resultierende Fehlerabschätzung wird in einem späteren Schritt erläutert.

Im dritten Schritt der Untersuchung werden die Vektorfelder hinsichtlich der Orientierungen der einzelnen Vektoren miteinander vergleichen. Dazu wird an jedem in-

dizierten EBSD-Messpunkt der jeweilige Winkel $\Delta\alpha^\circ$ zwischen dem Vektor $\vec{u}$, der die Orientierung des $\vec{c}$-Basisvektors darstellt, und dem radialen Referenzvektor $\vec{v}$ gemäß

$$\Delta\alpha^\circ = \cos^{-1}\left(\frac{\vec{u}\cdot\vec{v}}{|\vec{u}||\vec{v}|}\right) \tag{3.1}$$

berechnet (Schritt 3a). Anschließend wird für alle berechneten Winkel $\Delta\alpha^\circ$ die Häufigkeitsverteilung in Form eines Histogramms dargestellt, wobei Winkel zwischen 0 und π auftreten können und die Winkel Intervallen mit der Breite von $\pi/180\cdot 2 \approx 0{,}035$ zugeordnet werden (Schritt 3b).

Im nächsten Schritt wird die Verteilung normiert, sodass die Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung p° für den Winkel $\Delta\alpha^\circ$ resultiert. Außerdem wird die auf das Intervall $[0,\ \pi]$ normierte Sinusfunktion

$$f(\Delta\alpha^\circ) = 0.5\cdot\sin(\Delta\alpha^\circ) \tag{3.2}$$

eingezeichnet. Sie spiegelt die theoretisch zu erwartende Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung vollkommen zufällig orientierter Vektoren $\vec{u}$ wider. Sie resultiert daraus, dass die infinitesimale ringförmige Kugeloberfläche, die alle zum Winkel $\Delta\alpha^\circ$ passenden Orientierungen repräsentiert, durch

$$\mathrm{d}a = 2\pi R^2 \sin(\Delta\alpha^\circ)\mathrm{d}\Delta\alpha^\circ$$

gegeben ist und somit proportional zu $\sin(\Delta\alpha^\circ)$ ist. Im Allgemeinen gilt dieser Zusammenhang für Sphären mit einem beliebigen Radius R. Dieser Zusammenhang ist in der Abbildung A.1 im Anhang graphisch veranschaulicht. Diese intrinsische, sinusförmige Wahrscheinlichkeitsverteilung zwischen zwei zufällig orientierten Vektoren muss bei der Auswertung und Quantifizierung des einschließenden Winkels zwischen den beiden Vektorfeldern U und V berücksichtigt werden. Aus diesem Grund wird anschließend die Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung p° gemäß

$$p'(\Delta\alpha^\circ) = p^\circ(\Delta\alpha^\circ)/f(\Delta\alpha^\circ)$$

durch die Sinusfunktion f geteilt. Somit ergibt sich die Wahrscheinlichkeitsverteilung p', die nach dem Schritt 5 der Abbildung 3.7 zusammen mit der konstanten Referenzlinie für zufällige Orientierungen dargestellt ist.

Im folgenden Schritt ändert sich die Betrachtungsweise. Anstatt wie bisher den Winkel $\Delta\alpha^\circ$ zwischen den $\vec{c}$-Basisvektoren und den radialen Referenzvektoren zu betrachten, wird im Folgenden der Winkel $\Delta\alpha = |\Delta\alpha^\circ - \pi/2| \in [0,\ \pi/2]$ als kleinster Winkel zwischen beliebigen Vektoren in der a-b-Ebene und den radialen Referenzvektor betrachtet (siehe Abbildung 3.8). Dies liegt darin begründet, dass der Diffusionsprozess im NMC Kristall bevorzugt in den a-b-Ebenen stattfindet und durch die neue Betrachtungsweise eine direkte Interpretation ermöglicht wird, in welchem Maße der Lithiumtransport in den Sekundärpartikeln in radialer Richtung stattfinden kann. Dementsprechend wird in der vorliegenden Arbeit der Terminus *radiale Ausrichtung der a-b-Ebenen* verwendet, wenn der Winkel $\Delta\alpha$ annähernd 0 beträgt und

somit der radiale Referenzvektor etwa in der a-b-Ebene liegt. Dies ist gleichbedeutend damit, dass der Winkel zwischen der Flächennormalen der a-b-Ebenen bzw. dem $\vec{c}$-Basisvektor und dem radialen Referenzvektor etwa $\pi/2$ beträgt. Ein solcher Fall ist in der Abbildung 3.8 rechts oben dargestellt. Für den entgegengesetzten Fall, bei dem der Winkel $\Delta\alpha$ etwa $\pi/2$ bzw. $\Delta\alpha^\circ$ circa 0 beträgt, wird der Terminus *tangentiale Ausrichtung der* a-b-*Ebenen* verwendet. Durch diese sprachliche Festlegung soll ein Bezug zum möglichen Lithiumtransport hergestellt werden.

Durch das Spiegeln und Verschieben der Verteilung p' ergibt sich in der neuen Betrachtungsweise die Wahrscheinlichkeitsverteilung

$$p^\star(\Delta\alpha) = p'\left(\frac{\pi}{2} - \Delta\alpha\right) + p'\left(\frac{\pi}{2} + \Delta\alpha\right)$$

hinsichtlich der Ausrichtung der a-b-Ebenen bzw. des Winkels $\Delta\alpha$. Durch das Normieren gemäß

$$p(\Delta\alpha) = \frac{p^\star(\Delta\alpha)}{\int_0^{\pi/2} p^\star(\Delta\alpha')d\Delta\alpha'} \tag{3.3}$$

ergibt sich schließlich die Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung p, die basierend auf den EBSD-Messdaten, die statistische Verteilung des Winkels $\Delta\alpha$ zwischen den a-b-Ebenen und den radialen Referenzvektoren beschreibt. Zudem wird auch die Referenzlinie normiert, indem sie durch $\pi/2$ geteilt wird. Somit spiegelt sie die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion vollkommen zufällig orientierter a-b-Ebenen wider. Die Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung p sowie die Referenzlinie sind in dem Flussdiagramm 3.7 nach dem Schritt 6 dargestellt.

Im nächsten Schritt wird der systematische Fehler abgeschätzt, der durch eine mögliche fehlerbehaftete Bestimmung des Mittelpunktes für das Referenzvektorfeld verursacht wird. Der systematische Fehler ergibt sich dabei als Summe zweier Abschätzungen. Zum einen wird ein relativer Fehler von 10 % abgeschätzt, der davon ausgeht, dass aufgrund einer fehlerhaften Bestimmung des Mittelpunkts 10 % der Winkel einem falschen Histogramm-Winkelintervall zugeordnet wurden. Dieser relative Anteil ist in der Abbildung 3.7 nach dem Schritt 7 in Türkis dargestellt und ist bei Winkeln großer Wahrscheinlichkeit dominierend. Zum anderen wird ein absoluter Fehler von 10 Zuordnungen zu den einzelnen Histogramm-Winkelintervallen angenommen. Diese Art des Fehlers ist insbesondere bei der Auswertung von Vektorfeldern mit weniger Elementen (siehe Abschnitt 3.4.1 und 3.4.3) relevant. In diesen Fällen führt ein relativer Fehler von 10 % bei Winkeln mit einer geringen Auftrittswahrscheinlichkeit lediglich zu einem Fehler, der kleiner ist als eine einzelne Zuordnung eines berechneten Winkels in ein Winkelintervall. Deshalb wird zusätzlich zum relativen Fehler ein absoluter Fehler angenommen, der in der Größenordnung einzelner Zuordnungen von $\Delta\alpha^\circ$ liegt. Dieser konstante Fehler muss analog zur Methodik durch die Sinusfunktion $0{,}5 \cdot \sin(\Delta\alpha - \pi/2)$ geteilt werden, sodass er mit zunehmenden Winkel größer wird und den Gesamtfehler bei großen Winkeln dominiert. Dieser Fehler ist in der Abbildung 3.7 nach dem Schritt 7 in magenta eingezeichnet. Insgesamt ergibt sich der systematische Fehler als Summe der relativen und der absoluten Abschätzung und

ist in der Abbildung 3.7 nach dem Schritt 7 als schwarze Fehlerbalken dargestellt. Wichtig ist dabei, dass entsprechend fehlerbehaftete Winkel lediglich benachbarten Winkeln zugeordnet werden müssten, sodass nur geringfügige Verschiebungen in der Wahrscheinlichkeitsverteilung zu erwarten sind und keine grundsätzlich verschiedenen qualitativen Verteilungen. Darüber hinaus ist anzumerken, dass der Winkel $\Delta\alpha$ in Intervalle der Breite $\pi/180 \cdot 2 \approx 0{,}035$ unterteilt ist und somit bereits geringe Fehler toleriert.

Im letzten Schritt der Untersuchung wird die Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung p durch die Funktion

$$g(\Delta\alpha) = \sum_{i=1}^{2} \frac{c_i}{\sqrt{2\pi\sigma_i^2}} \cdot \exp(-(\Delta\alpha - \mu_i)^2/2\sigma_i^2) \tag{3.4}$$

gefittet, die sich als Summe zweier Gaußfunktionen ergibt. Die gefittete Funktion ist in dem letzten Diagramm der Abbildung 3.7 als gestrichelte Linie dargestellt.

Um abschließend mögliche Unklarheiten hinsichtlich der verwendeten Terminologie auszuräumen, wird an dieser Stelle drauf hingewiesen, dass das im Flussdiagramm 3.7 dargestellte Beispiel ein Messergebnis zeigt, in dem überwiegend *radial ausgerichtete a-b-Ebenen* gemessen wurden. Dies ist daran zu erkennen, dass diejenigen Wahrscheinlichkeitsverteilungen, die gegen den Winkel $\Delta\alpha°$ aufgetragen sind, einen Peak bei etwa $\pi/2$ aufweisen und äquivalent diejenigen Diagramme, in denen die Wahrscheinlichkeit gegen den Winkel $\Delta\alpha$ dargestellt ist, einen Peak bei etwa 0 besitzen.

3.4 Ergebnisse und Diskussion

Den beschriebenen Auswertungsmethodiken entsprechend, werden im Folgenden die Ergebnisse für die fünf untersuchten NMC622 Partikel dargestellt und diskutiert. Dabei werden zunächst morphologische Merkmale anhand der Querschnitte und der rekonstruierten Körner betrachtet. Anschließend erfolgt gemäß Abschnitt 3.3.3 die statistische Auswertung der kristallographischen Orientierungsinformationen im sphärischen Kontext des Sekundärpartikels. Im darauffolgenden Abschnitt werden die morphologischen Informationen mit den kristallographischen Daten verglichen und Wechselbeziehungen analysiert. Um schließlich die relative kristallographische Orientierung benachbarter Primärpartikel zueinander zu untersuchen, werden im letzten Unterkapitel die Korngrenzen anhand der EBSD-Daten detailliert untersucht.

3.4.1 Morphologie der Primärpartikel

In diesem Abschnitt werden die EBSD-Daten im Hinblick auf morphologische Fragestellungen betrachtet und statistisch ausgewertet. Dabei wird die Gestalt der rekonstruierten Körner anhand der Querschnitte betrachtet und mit Ellipsen verglichen, um auf diese Weise die Morphologie der Primärpartikel besser beschreiben und quantifizieren zu können. Außerdem wird die morphologische Ausrichtung der Primärpartikel im radialen Kontext analysiert, sodass Informationen über die Orientierung der Primärpartikel gewonnen werden können.

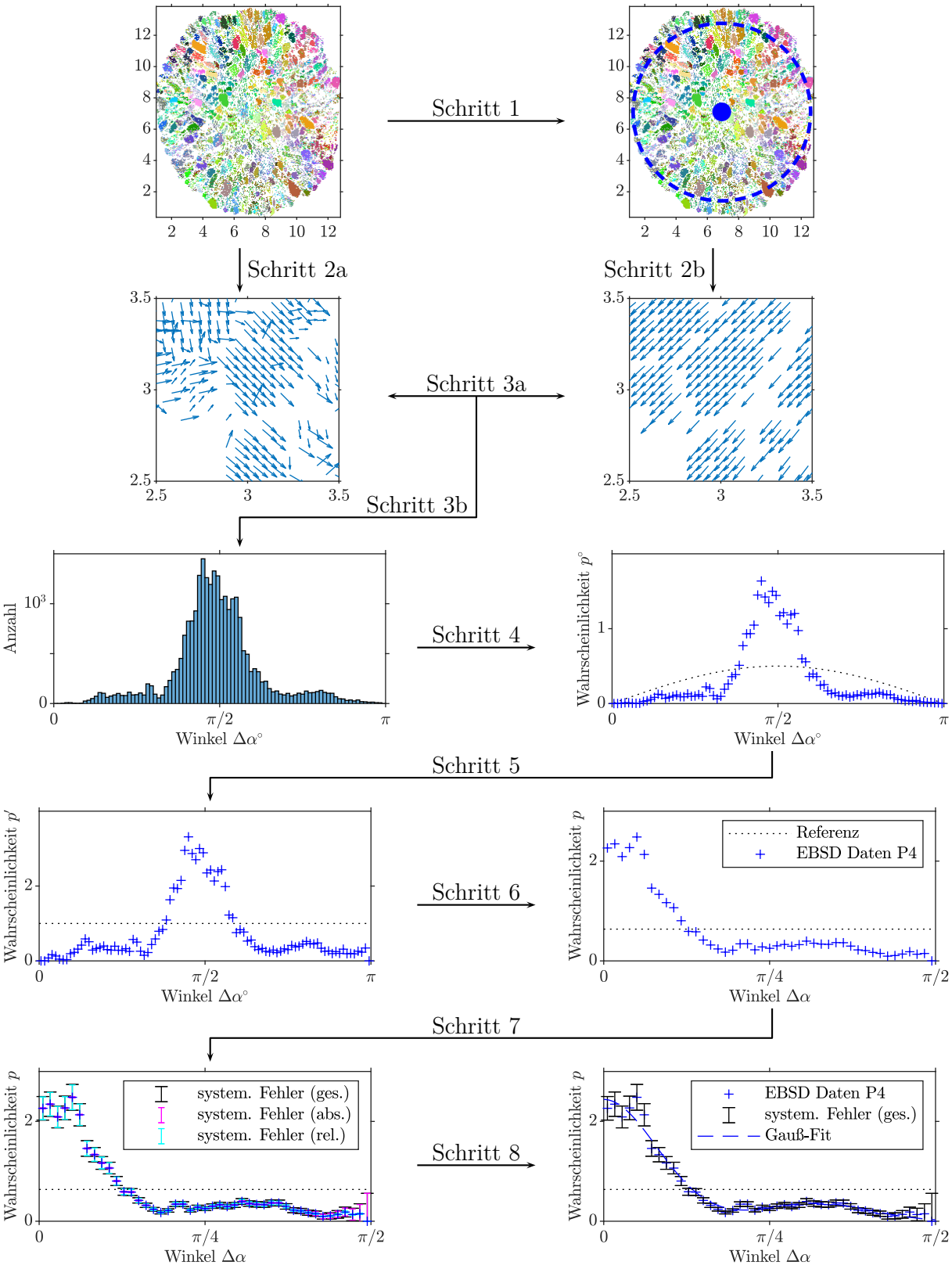


Abbildung 3.7: Flussdiagramm zum statistischen Vergleich zweier Vektorfelder am Beispiel der mittels EBSD gemessenen $\vec{c}$-Basisvektoren des Kristallgitters und eines radialen Referenzvektorfeldes, nach Wegener et al. [119]

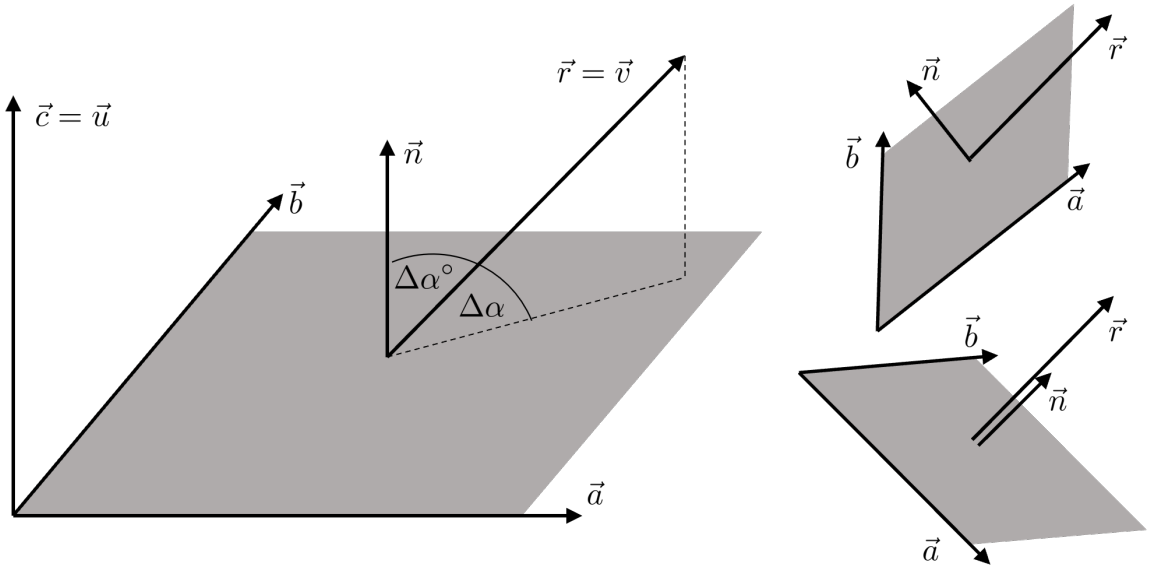


Abbildung 3.8: Skizze zur Veranschaulichung der Winkel $\Delta\alpha^\circ$ und $\Delta\alpha$ sowie der Termini *radiale* (rechts oben) und *tangentiale* (rechts unten) *Ausrichtung der a-b-Ebenen*

Morphologische Gestalt

Nachdem die EBSD-Messdaten gemäß Abschnitt 3.3.1 aufbereitet wurden, können die morphologischen Charakteristika der einzelnen Körner des Sekundärpartikels statistisch analysiert werden. Dabei wird von den rekonstruierten Primärpartikeln entsprechend der Abbildung 3.3(f) ausgegangen und die geometrischen Parameter Fläche, Umfang, längster und kürzester Durchmesser bestimmt. Diese Größen beziehen sich dabei jedoch ausschließlich auf die rekonstruierte Schnittfläche der jeweiligen Körner und können nicht direkt auf die dreidimensional ausgeprägten Körner übertragen werden. Dennoch eignen sich die Schnittflächen dazu, Tendenzen in der Gestalt der Körner zu erkennen und sie mit gefitteten Ellipsen zu vergleichen.

In der Abbildung 3.9 sind Histogramme für die Querschnittsfläche, den Umfang sowie den längsten und kürzesten Durchmesser für das Partikel P3 dargestellt, die jeweils auf der x-Achse aufgetragen sind. Als Durchmesser wird dabei der Feret-Durchmesser verwendet, der im Englischen auch als *caliper diameter* bezeichnet wird, welches darauf hindeutet, dass die Bestimmung dieses Durchmessers analog zur Anwendung eines Messschiebers erfolgt. Der Feret-Durchmesser entspricht somit der Länge, wenn der Querschnitt des jeweiligen Korns auf eine Linie projiziert wird. Die y-Achse zeigt für alle Histogramme der Abbildung 3.9 den jeweiligen Anteil, wobei den Statistiken für das Partikel P3 insgesamt 653 Körner zugrunde liegen. Die Querschnittsfläche variiert zwischen $0{,}04\,\mu m^2$ und $2{,}69\,\mu m^2$, dabei tritt eine Fläche von $0{,}15\,\mu m^2$ am häufigsten auf. Der Umfang der Körner liegt zwischen $0{,}84\,\mu m$ und $9{,}38\,\mu m$ mit einem Peak bei $1{,}50\,\mu m$. Der Bereich des längsten Durchmessers erstreckt sich von $0{,}30\,\mu m$ bis $3{,}71\,\mu m$, wobei ein Durchmesser von $0{,}53\,\mu m$ den größten Anteil ausmacht. Der kürzeste Durchmesser reicht von $0{,}15\,\mu m$ bis $1{,}64\,\mu m$ und besitzt ein Maximum in der

Wahrscheinlichkeitsverteilung bei 0,39 µm. Die entsprechenden Verteilungen der Partikel P1, P2, P4 und P5 sind in den Abbildungen A.6 bis A.9 dargestellt. Die zugehörigen Extremalwerte sind für alle fünf Partikel in der Tabelle A.1 zusammengefasst.

Darüber hinaus wird jedes Korn mit einer Ellipse gefittet, wobei – wie im Abschnitt 3.3.1 beschrieben – die Ellipsen so skaliert werden, dass deren Fläche mit der jeweiligen Querschnittsfläche der Körner übereinstimmt. Dementsprechend ergibt sich sowohl für die Körner als auch für die Ellipsen dieselbe Verteilung hinsichtlich der Fläche, wie in der Abbildung 3.9(a) dargestellt. Der Umfang, der längste und der kürzeste Durchmesser der Ellipsen unterscheiden sich jedoch von denen der Körner. Die Verteilung ihrer Längen sind als orangefarbene Histogramme ebenfalls in der Abbildung 3.9 dargestellt. Analog sind auch in den Abbildungen A.6 bis A.9 die Verteilungen der Ellipsen-Parameter für die vier weiteren Sekundärpartikel abgebildet.

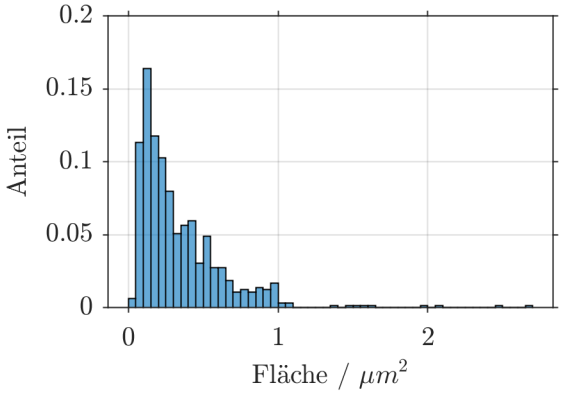
Es ist zu erkennen, dass sich die Verteilungen der morphologischen Parameter für die rekonstruierten Körner und die gefitteten Ellipsen sehr ähneln und nur geringe Abweichungen bestehen. Die geringen Differenzen der jeweiligen Werte zeigen, dass die Körner in der Gesamtheit sehr gut durch die Ellipsen approximiert werden können. Maximal- und Minimalwerte der morphologischen Parameter sowie die am häufigsten auftretenden Werte der Histogramme sind für die fünf Partikel in der Tabelle A.1 im Anhang zusammengefasst.

Um nicht die morphologischen Eigenschaften der Körner und Ellipsen in der Gesamtheit miteinander zu vergleichen, sondern im Speziellen die Körner mit der jeweils gefitteten Ellipse in Relation zu setzen, wird für jedes Korn und der zugehörigen Ellipse der Formfaktor F als

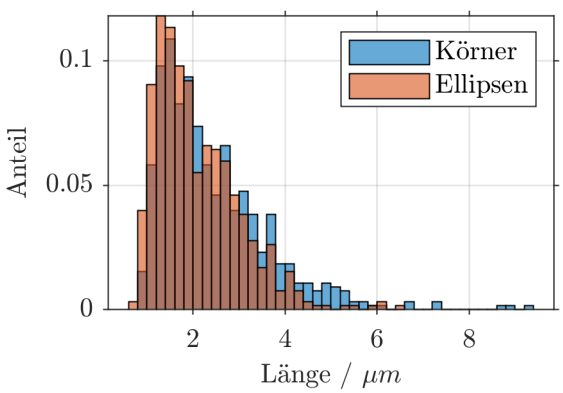
$$F = \frac{P_\mathrm{g} - P_\mathrm{e}}{P_\mathrm{g}} \tag{3.5}$$

definiert – mit P_g und P_e dem Umfang des jeweiligen Korns bzw. der entsprechenden Ellipse. Auf diese Weise spiegelt der Formfaktor die Abweichung des Umfangs des individuellen Korns vom Umfang der Ellipse wider. Somit ergibt sich für jedes Korn ein entsprechender Wert zwischen 0 und 1, der als Farbskala in der Abbildung 3.10(b) für das Partikel P3 dargestellt ist. Die Abbildung 3.10(c) zeigt die zugehörige Häufigkeitsverteilung des Formfaktors als Histogramm sowie dessen kumulative Wahrscheinlichkeitsverteilung in Blau. Für die Partikel P1, P2, P4 und P5 sind die entsprechenden Visualisierungen in den Abbildungen A.12 bis A.15 im Anhang dargestellt.

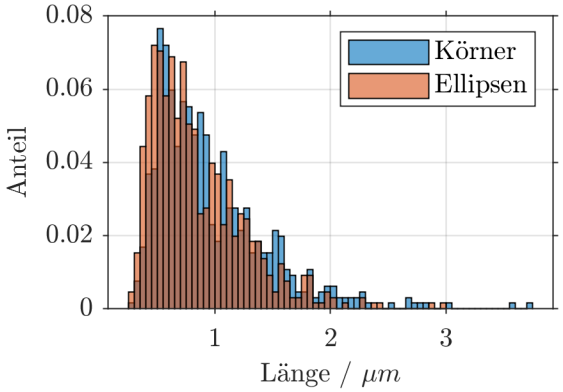
In der Tabelle 3.5 sind in der zweiten, dritten und vierten Spalte das 0,5- und 0,9-Quantil sowie der maximal auftretende Formfaktor für alle fünf Partikel aufgelistet. Anhand dieser Werte ist beispielsweise für das Partikel P3 zu erkennen, dass der Umfang der gefitteten Ellipsen um maximal 34 % vom Umfang des entsprechenden Korns abweicht. Bemerkenswert ist dabei, dass der Formfaktor von 50 % aller Ellipsen weniger als 0,11 und von 90 % weniger als 0,19 ist. Für die anderen vier Partikel und auch im Mittel sind die entsprechenden Quantile und der Maximalwert des Formfaktors sehr ähnlich. Diese kleinen Formfaktoren für so große Anteile der Ellipsen unterstützen die Erkenntnis aus den Histogrammen der Abbildung 3.9, dass die Querschnitte der Körner sehr gut durch Ellipsen approximiert werden können.



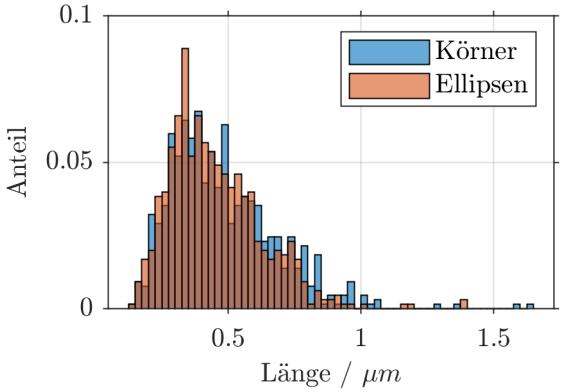
(a) Fläche der geschnittenen Körner



(b) Umfang



(c) Längster Durchmesser

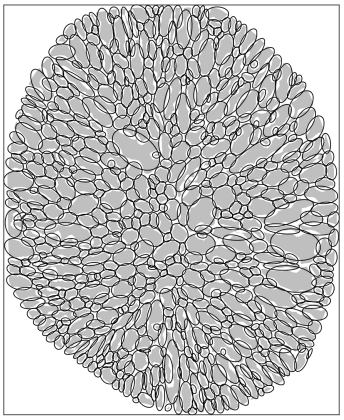


(d) Kürzester Durchmesser

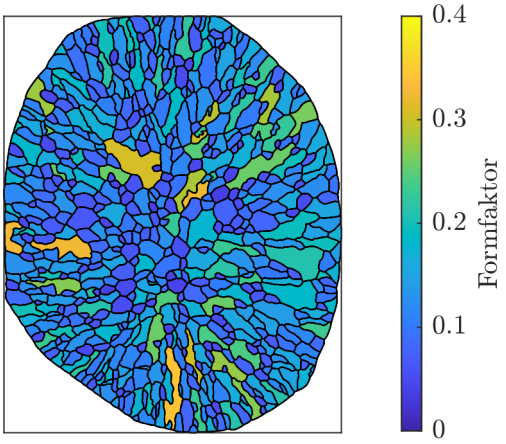
Abbildung 3.9: Statistiken morphologischer Charakteristika der geschnittenen Körner und der gefitteten Ellipsen für das Partikel P3

Tabelle 3.5: Unterschiedliche Quantile der Wahrscheinlichkeitsverteilungen des Formfaktors und des Aspektverhältnisses sowie der maximale Formfaktor. Die zugehörigen Verteilungen und kumulativen Wahrscheinlichkeiten sind in den Abbildungen 3.10 und 3.11 dargestellt sowie für die weiteren Partikel in den Abbildungen A.12 bis A.15 im Anhang.

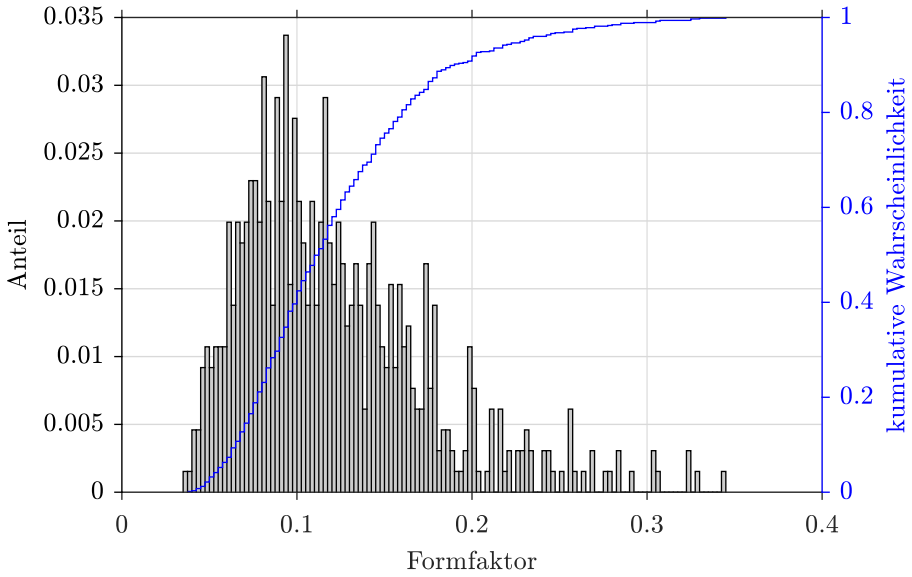
Partikel	Formfaktor			Aspektverhältnis	
	0,5-Quantil	0,9-Quantil	max	0,25-Quantil	0,5-Quantil
P1	0,10	0,17	0,38	1,30	1,53
P2	0,11	0,20	0,38	1,40	1,65
P3	0,11	0,19	0,34	1,45	1,75
P4	0,11	0,21	0,38	1,33	1,58
P5	0,11	0,20	0,39	1,33	1,60
∅	0,11	0,19	0,37	1,36	1,62



(a) Visualisierung der gefitteten Ellipsen



(b) Den Körnern zugeordneter Formfaktor



(c) Histogramm und kumulative Wahrscheinlichkeit des Formfaktors

Abbildung 3.10: Darstellung der gefitteten Ellipsen sowie des resultierenden Formfaktors F als räumlich aufgelöster Farbplot und als Wahrscheinlichkeitsverteilung

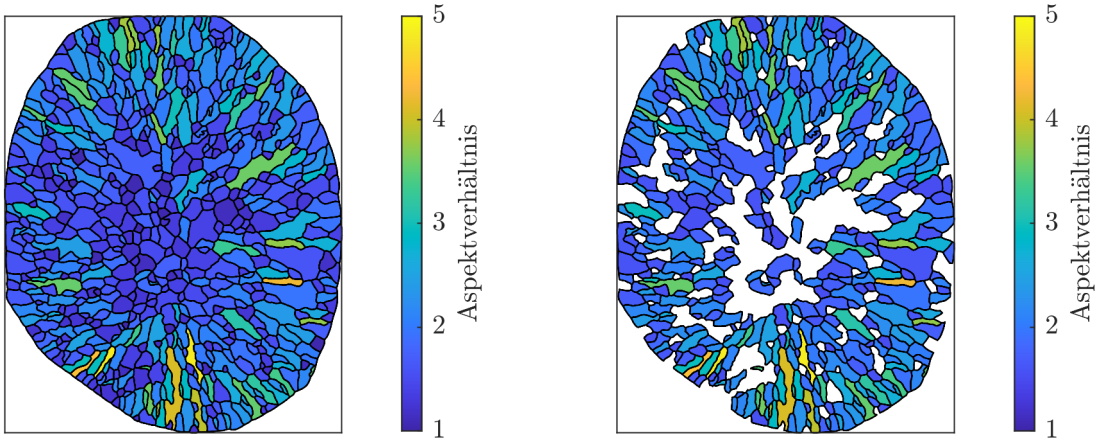
Nachdem festgestellt wurde, dass die Körner sehr gut durch die Ellipsen angenähert werden können, wird die Form der Ellipsen quantitativ analysiert. Dazu wird das Aspektverhältnis zwischen der langen Halbachse a_{fit} und der kurzen Halbachse b_{fit} der gefitteten Ellipsen berechnet. Dieser Quotient ist als Farbskala in der Abbildung 3.11(a) visualisiert. Die Graphik 3.11(c) zeigt als Histogramm die Verteilung der Aspektverhältnisse sowie in Blau dessen kumulative Wahrscheinlichkeitsverteilung für das Partikel P3. In der Abbildung 3.11(b) sind alle Körner dargestellt, deren gefittete Ellipsen ein Aspektverhältnis von über 1,5 aufweisen. Die entsprechenden Abbildungen der weiteren vier Partikel sind in den Abbildungen A.12 bis A.15 im Anhang dargestellt. Ausgehend von der kumulativen Verteilung des Aspektverhältnisses, sind

in der Tabelle 3.5 die 0,25- und 0,5-Quantile in den Spalten fünf bzw. sechs für alle fünf Partikel aufgelistet.

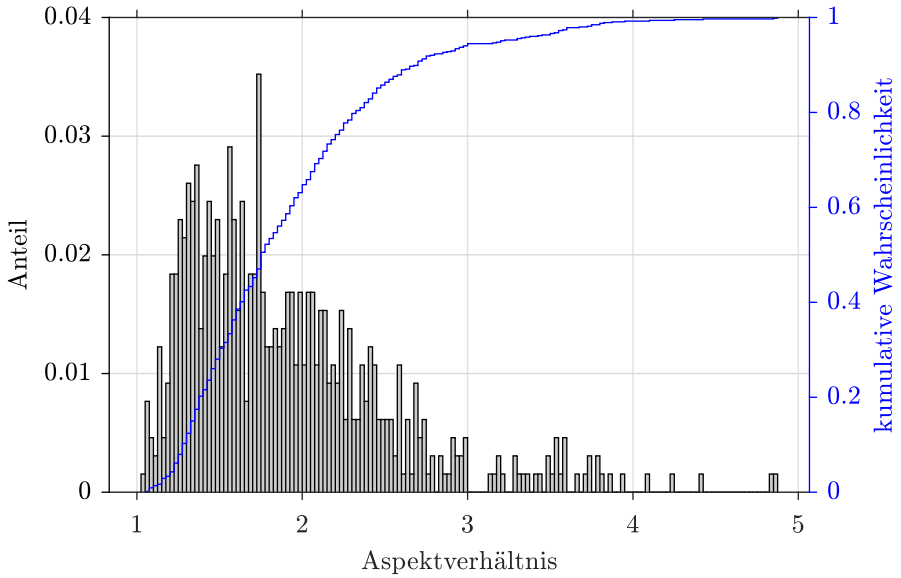
Für das dritte Partikel ist beispielsweise zu erkennen, dass 75 % aller Ellipsen ein Aspektverhältnis haben, das größer ist als 1,45, und sogar 50 % einen Wert von 1,75 überschreiten. Dies bestätigt den visuellen Eindruck, dass ein Großteil der Schnittflächen der Körner elongiert ist. Anhand der Abbildung 3.11(b) ist zu vermuten, dass die elongierten Partikel tendenziell in oberflächennahen Bereichen auftreten. Da es sich jedoch um einen Querschnitt durch das Sekundärpartikel handelt, ist nicht auszuschließen, dass auch die Körner im Partikelinneren elongiert sind. So könnten sie eine dreidimensionale, ellipsoide Form haben und im Querschnitt eher sphärisch wirken, sofern die längste Halbachse näherungsweise senkrecht zur Schnittebene steht und die beiden weiteren Halbachsen ähnlich lang sind. Da die anderen vier Partikel qualitativ gleiche Merkmale aufweisen und auch die quantitativen Werte fast gleich sind, ist davon auszugehen, dass die Körner des untersuchten polykristallinen NMC622 Aktivmaterials überwiegend eine elongierte Form aufweisen.

Da die Morphologie der Primärpartikel stark von den Synthesebedingungen, der kristallographischen Struktur und atomaren Zusammensetzung abhängt, können die Ergebnisse dieses Abschnitts nicht direkt mit Daten in der entsprechenden Literatur verglichen werden. Häufig weisen die Übergangsmetall-Schichtoxide unterschiedliche atomare Zusammensetzungen auf oder sind dotiert. Außerdem kann nicht beurteilt werden, ob vergleichbare Synthesebedingungen vorlagen. Als grobe Anhaltspunkte und um die grundsätzliche Plausibilität der gewonnenen Ergebnisse zu bestätigen, werden einige Referenzen genannt: Beispielsweise beobachten Noh et al. [58] anhand von SEM-Aufnahmen von der Oberfläche von Sekundärpartikel aus $Li[Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}]O_2$ Primärpartikelgrößen von etwa 1 µm. Dies passt grob zu den Peakwerten des maximalen Durchmessers in der Tabelle A.1 für die untersuchten Partikel in der vorliegenden Arbeit. Für $Li[Ni_{0.90}Mn_{0.05}Co_{0.05}]O_2$ stellen Park et al. [68] anhand von TEM-Aufnahmen eine Größe von etwa 0.55 µm und ein Aspektverhältnis von 2.0 fest. In Übereinstimmung mit der Studie von Noh et al. zeigt sich, dass mit zunehmendem Nickelanteil die Primärpartikel kleiner werden und auch, dass das Aspektverhältnis zunimmt.

Das Kristallwachstum wird im Wesentlichen durch die Oberflächenenergien der Kristallite bestimmt. Beim Kristallwachstum sind die Oberflächen mit den geringsten Energien am stabilsten, sodass die finale Gestalt der Kristallite durch sie bestimmt wird. Anhand von DFT Simulationen konnte gezeigt werden, dass für LCO und LNO die (0 0 3) und (1 0 4) Oberflächen die geringsten Energien besitzen [152, 153]. Die exakten Werte für die jeweiligen Oberflächenenergien hängen bei NMC von der atomaren Zusammensetzung der Übergangsmetalle ab. Grundsätzlich bedeutet dies für Kristalle der Raumgruppe $R\bar{3}m$, dass sich eher kubische Morphologien ergeben, sofern die (1 0 4) Oberflächenenergie geringer ist, während sich eher flache, plättchenartige Kristallite ausbilden, wenn die (0 0 3) Oberfläche stabiler ist. Für NMC Materialien sind DFT Rechnungen besonders aufwendig, da die Superzelle die stöchiometrische Zusammensetzung widerspiegeln muss. DFT Simulationen werden daher häufig nur an LNO, LCO und LMO durchgeführt. Dementsprechend konnten keine Oberflächenenergien für $Li[Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}]O_2$ gefunden werden. Um die elongierte Morphologie



(a) Den Körnern zugeordnetes Aspektverhältnis **(b)** Körner mit einem Aspektverhältnis $> 1{,}5$



(c) Histogramm und kumulative Wahrscheinlichkeit des Aspektverhältnisses

Abbildung 3.11: Darstellung des Aspektverhältnisses als räumlich aufgelöste Farbplots und als Wahrscheinlichkeitsverteilung

der in dieser Arbeit beobachteten $Li[Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}]O_2$ Primärpartikel ursächlich zu erklären, könnten zukünftig entsprechende DFT Simulationen durchgeführt werden.

Morphologische Ausrichtung

Da die Querschnitte der Primärpartikel sehr gut durch Ellipsen approximiert werden können und die Ellipsen durch die kurze und lange Halbachse eindeutig im Raum orientiert sind, wird die morphologische Ausrichtung der geschnittenen Körner anhand der Ellipsen analysiert. Dazu wird die lange Halbachse der Ellipsen betrachtet und analog zu der Methode aus dem Abschnitt 3.3.3 vorgegangen, wobei die Methode ab dem Schritt 3a angewendet wird. Als zu untersuchendes Vektorfeld werden dabei die

langen Halbachsen betrachtet, die Ellipsen mit einem Aspektverhältnis von größer als 1,5 formen, da nur diese Ellipsen und die zugehörigen Körner eindeutig elongiert sind und somit nur bei ihnen eine Analyse der morphologischen Ausrichtung sinnvoll ist. Würden auch Ellipsen mit einem Aspektverhältnis von beispielsweise 1,1 betrachtet werden, würde zum einen keine eindeutige Vorzugsrichtung ausgezeichnet sein. Zum anderen stellen die Ellipsen Querschnitte durch dreidimensionale Körper dar, sodass nahezu kreisförmige Ellipsen mit einem sehr kleinen Aspektverhältnis möglicherweise einen Schnitt durch die Ebene der zwei kurzen Halbachsen eines dreidimensionalen Ellipsoiden darstellen und somit Richtungen darstellen, die sehr verschieden sind von der längsten Halbachse eines dreidimensionalen Ellipsoiden. Diese Bedenken nehmen ab, je größer das Aspektverhältnis der Querschnitte ist, da die Wahrscheinlichkeit zunimmt, die dreidimensionalen Körner tatsächlich in der Nähe der längsten Halbachse zu schneiden. Dementsprechend werden im Folgenden nur Ellipsen mit einem Aspektverhältnis von größer als 1,5 betrachtet – es sind somit diejenigen Ellipsen, die an die Körner in den Abbildungen 3.11(b), A.12(d), A.13(d), A.14(d) und A.15(d) gefittet wurden.

Im Vergleich zur Auswertungsmethodik aus dem Abschnitt 3.3.3 besteht ein weiterer Unterschied zu der Vorgehensweise in diesem Abschnitt darin, dass der Fit der Ellipsen in der Schnittebene der Sekundärpartikel durchgeführt wird, sodass auch die langen Halbachsen bereits in derselben Ebene liegen wie die radialen Referenzvektoren. Somit ist keine Projektion notwendig, wie im Abschnitt 3.3.3 beschrieben. Konkret bedeutet dies, dass die Schritte 5 und 6 übersprungen werden und eine Normierung durch die Sinus-Funktion nicht durchgeführt wird. Für das Partikel P3 ergibt sich beispielsweise aus dem Vektorfeld der langen Halbachsen (siehe blaue Vektoren in der Abb. 3.12) und dem entsprechenden radialen Referenzvektorfeld (siehe schwarze Vektoren in der Abb. 3.12) die Wahrscheinlichkeitsverteilung in der Abbildung 3.13(a) für den einschließenden Winkel der jeweiligen Vektoren. Die Wahrscheinlichkeitsverteilungen für die weiteren vier Partikel sind in den anderen Graphiken der Abbildung 3.13 dargestellt. Die zugehörigen Vektorfelder der langen Halbachse von Ellipsen mit einem Aspektverhältnis von größer als 1,5 und der radialen Referenzvektoren sind in der Abbildung A.16 im Anhang zu finden.

In den Wahrscheinlichkeitsverteilungen der Abbildung 3.13 ist neben den berechneten Wahrscheinlichkeiten und einer Referenzlinie für zufällige Orientierungen auch ein Fehlerbalken für die Wahrscheinlichkeiten der gemessenen Orientierungen dargestellt. Dabei wird der statistische Fehler aufgrund der großen Anzahl an zugrunde liegenden Datenpunkten vernachlässigt und lediglich ein systematischer Fehler abgeschätzt. Der Fehler ergibt sich dabei aus möglichen Ungenauigkeiten beim Approximieren der Körner durch Ellipsen und bei der Identifikation des Mittelpunkts der Sekundärpartikel. Analog zur beschriebenen Methodik im Abschnitt 3.3.3 wird ein absoluter Fehler von ± 3 Körnern je Winkel sowie ein relativer Fehler von 10 % angenommen. Wie bei der Entwicklung der Methodik erläutert, spiegelt der Fehler Verschiebungen zwischen benachbarten Winkel wider, sodass keine wesentlichen qualitativen Änderungen zu erwarten sind.

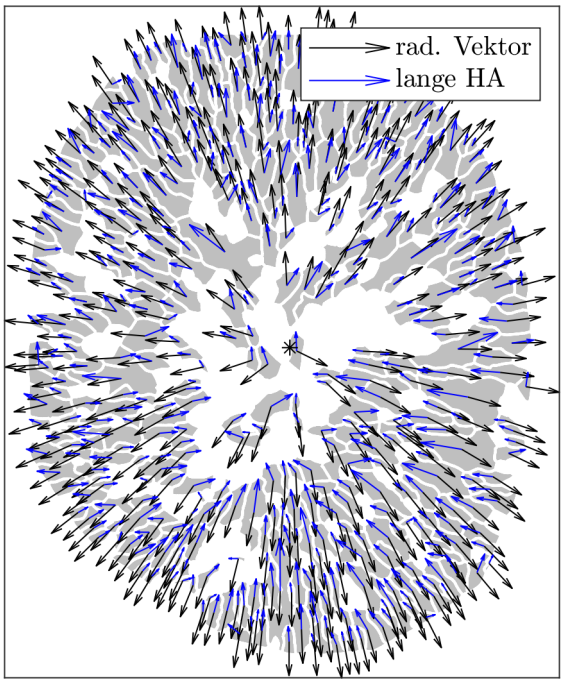
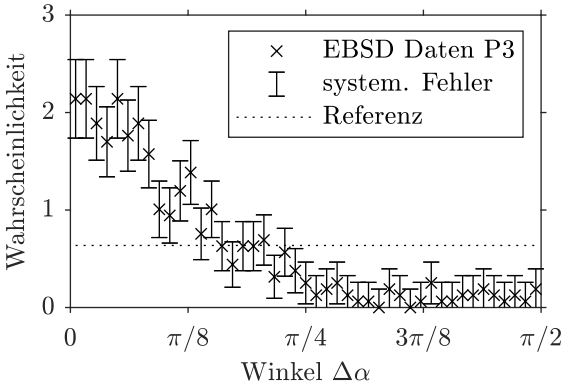
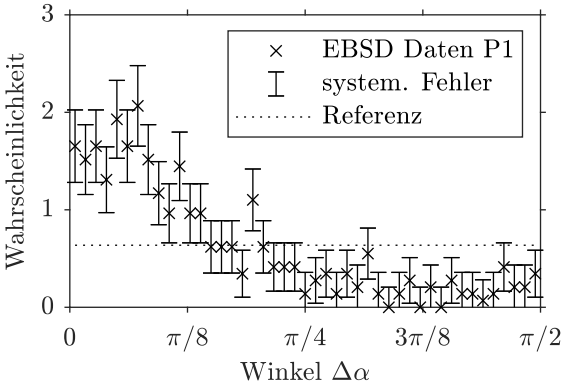


Abbildung 3.12: Darstellung der langen Halbachsen und der jeweiligen radialen Richtung als Vektorfelder für die gefitteten Ellipsen des Partikels P3 mit einem Aspektverhältnis $> 1{,}5$. Die Vektoren beider Felder liegen in der x-y-Ebene, d.h. alle dritten Einträge sind 0.

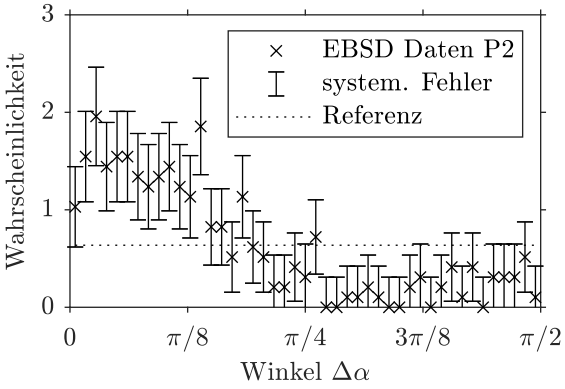
Die Wahrscheinlichkeitsverteilungen des Winkels $\Delta\alpha$ zwischen der langen Halbachse der gefitteten, elongierten Ellipsen und dem zugehörigen radialen Referenzvektorfeld weisen für alle fünf Partikel qualitativ sehr ähnliche Merkmale auf. Lediglich für das Partikel P5 sind sie etwas weniger stark ausgeprägt. Eine mögliche Ursache könnte darin bestehen, dass der Querschnitt des Partikels – wie etwa in der Abbildung A.15(c) zu erkennen ist – stärker von einem Kreis abweicht als bei anderen Partikel und somit das Zentrum nicht korrekt identifiziert wurde bzw. ein sphärisches Referenzfeld die Gestalt des Partikels nicht gut abbildet. Nichtsdestotrotz ist für alle Partikel zu erkennen, dass die meisten Halbachsen zu einer radialen Ausrichtung tendieren. Dementsprechend liegen die Wahrscheinlichkeiten für kleine Winkel zwischen etwa 0 und $\pi/8$ eindeutig oberhalb der Referenzlinie für eine zufällige Orientierung und besitzen eine kumulierte Wahrscheinlichkeit von 59 %, 55 %, 64 %, 56 % und 39 % für die Partikel P1 bis P5, wobei die entsprechende Wahrscheinlichkeit für zufällige Orientierungen bei nur 25 % liegt. Die Wahrscheinlichkeit für anders orientierte Primärpartikel ist für die fünf Partikel entsprechend gering. Qualitativ bleiben die Aussagen auch bei der Betrachtung aller – und nicht nur der elongierten – Primärpartikel zutreffend, wobei sich die Anzahl der zugrunde liegenden Datenpunkte erhöht und die Wahrscheinlichkeiten für kleine Winkel etwas geringer ausfallen (siehe Abb. A.17 im Anhang). Insgesamt weisen die untersuchten Partikel in der Schnittebene eindeutig eine morphologisch radiale Gestalt auf mit gewisser Ausnahme des Partikels P5. Allgemeingültige Aussagen, die die dreidimensionale morphologische Ausrichtung betreffen, können anhand der



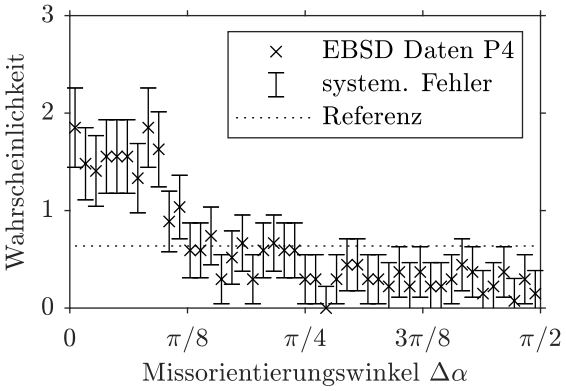
(a) P3 (455 Datenpunkte) mit $P(\Delta\alpha < \pi/8) = 0{,}64$



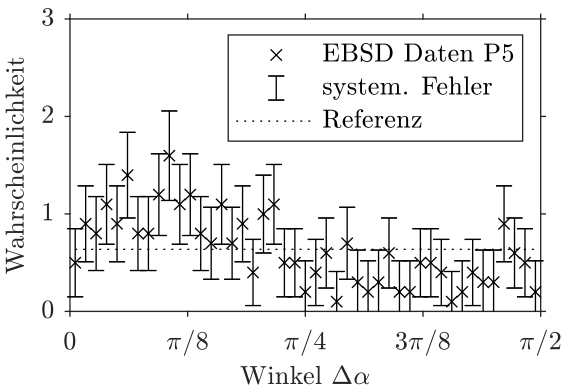
(b) P1 (416 Datenpunkte) mit $P(\Delta\alpha < \pi/8) = 0{,}59$



(c) P2 (278 Datenpunkte) mit $P(\Delta\alpha < \pi/8) = 0{,}55$



(d) P4 (387 Datenpunkte) mit $P(\Delta\alpha < \pi/8) = 0{,}56$



(e) P5 (287 Datenpunkte) mit $P(\Delta\alpha < \pi/8) = 0{,}39$

Abbildung 3.13: Wahrscheinlichkeitsverteilungen des Missorientierungswinkels zwischen der langen Halbachse der gefitteten, elongierten Ellipsen (Aspektverhältnis $> 1{,}5$) und radialen Referenzvektoren für die fünf Partikel P1, P2, P3, P4 und P5

zweidimensionalen Daten nicht statistisch abgesichert getroffen werden. Nichtsdestotrotz deutet die Tatsache, dass für alle fünf Partikel qualitativ ähnliche Merkmale identifiziert wurden, und dass die Körner mit einem Aspektverhältnis von größer als 1,5 eine stärker ausgeprägte Radialität aufweisen, als wenn alle Körner betrachtet werden, darauf hin, dass die Primärpartikel auch in drei Dimensionen elongiert und mit der längsten Halbachse näherungsweise radial ausgerichtet sind. Diese begründete Hypothese gilt es jedoch noch mit dreidimensionalen Bildinformationen zu überprüfen – beispielsweise mittels tomographischer Verfahren wie FIB-SEM, FIB-EBSD oder Röntgentomographie.

Anhand von SEM- und TEM-Aufnahmen an Querschnitten von Sekundärpartikeln aus Übergangsmetall-Schichtoxiden wird in vielen weiteren Studien eine morphologisch radiale Ausrichtung der Primärpartikel berichtet [73, 81, 64, 45, 68, 69, 91, 70]. In allen Fällen wird diese Schlussfolgerung auf Grundlage des visuellen Eindrucks gezogen, ohne dass eine systematische quantifizierende Auswertung stattfindet. In dieser Hinsicht stellen die Ergebnisse dieses Abschnitts neuartige Erkenntnisse dar, auch wenn ihre Aussagekraft aufgrund der zweidimensionalen Information über die Gestalt der Primärpartikel eingeschränkt ist. Die entwickelte Methode bietet somit auch eine Möglichkeit, das Ausmaß der morphologischen Radialität unterschiedlich synthetisierter Partikel zu quantifizieren und zu vergleichen.

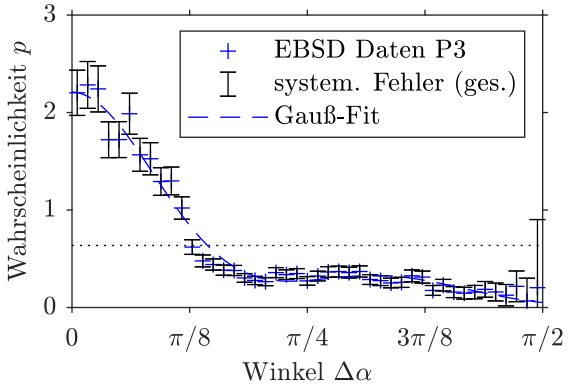
3.4.2 Kristallographische Textur der polykristallinen Sekundärpartikel

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der EBSD-Messung hinsichtlich der Orientierung der kristallographischen a-b-Ebene der NMC Primärpartikel im sphärischen Kontext der Sekundärpartikel analysiert und diskutiert. Die Resultate dieses Unterkapitels wurden in ähnlicher Form bereits in der Veröffentlichung von Wegener et al. [119] publiziert, woran sich dieser Abschnitt orientiert. Die zugrunde liegende Auswertungsmethodik wurde im Abschnitt 3.3.3 für diesen Anwendungsfall entwickelt und erläutert. Anders als im Abschnitt 3.4.1 beruhen die Ergebnisse dieses Abschnitts auf dem gesamten Rohdatensatz der jeweiligen Sekundärpartikel, ohne dass diese gemäß der Rekonstruktion im Abschnitt 3.3.1 zuvor verarbeitet wurden. Dies ermöglicht eine ungefilterte Betrachtung der Kristallorientierungen, sodass sich die resultierenden Ergebnisse direkt aus den Messungdaten ergeben. Entsprechend der Auswertungsmethodik aus dem Abschnitt 3.3.3, resultieren für die fünf untersuchten Partikel die Wahrscheinlichkeitsdichteverteilungen und Gauß-Fits in der Abbildung 3.14.

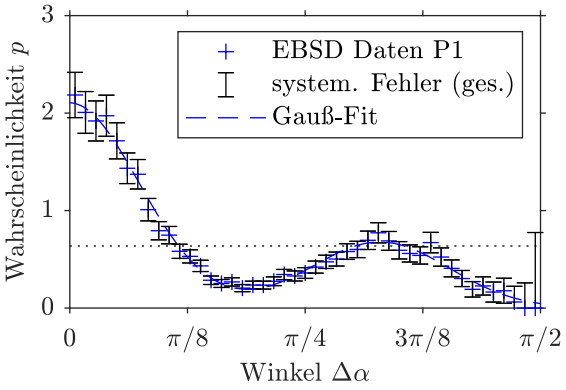
Der Fit der Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung p basiert auf der Gaußfunktion (3.4). Die jeweiligen Fit-Parameter für die fünf Sekundärpartikel sowie deren Mittelwerte und Standardabweichungen sind in der Tabelle 3.6 aufgelistet. Zudem wird die Wurzel der mittleren Fehlerquadrate (RMSE, engl. *root mean square error*) in Bezug auf die N Datenpunkte P_i der Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung p gemäß

$$\mathrm{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}(G_i - P_i)^2}$$

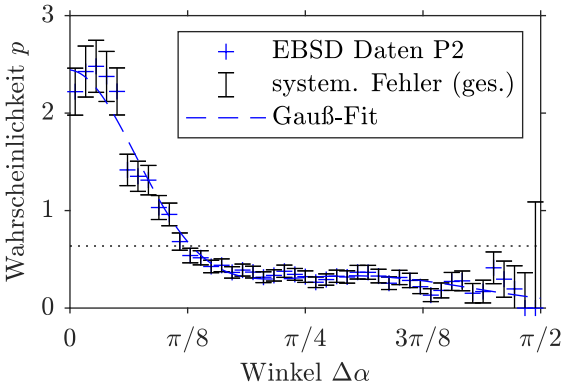
berechnet und eingetragen, wobei G_i die anhand der Gaußfunktion geschätzten Werte bezeichnet. Aufgrund der kleinen mittleren Fehlerquadrate für die fünf Partikel sowie



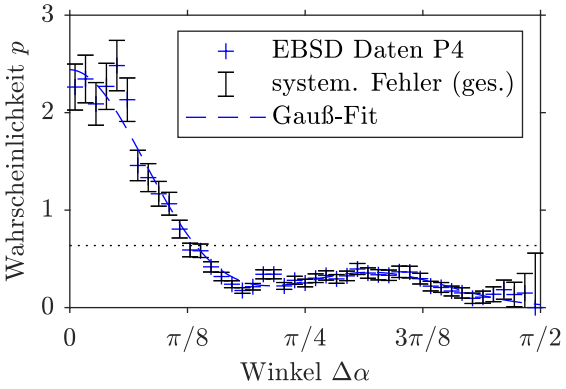
(a) Partikel P3



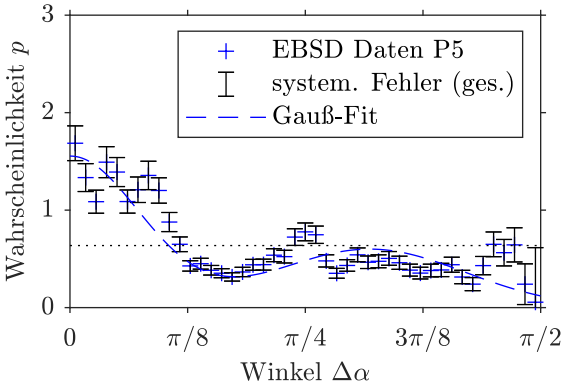
(b) Partikel P1



(c) Partikel P2



(d) Partikel P4



(e) Partikel P5

Abbildung 3.14: Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung p für den Winkel $\Delta\alpha$ zwischen den kristallographischen a-b-Ebenen und den radialen Referenzvektoren sowie systematische Fehlerabschätzung und Fit der Datenpunkt durch die Summe zweier Gaußfunktionen, nach Wegener et al. [119]. Die Ergebnisse ergeben sich aus der Anwendung der Methodik aus den Abschnitt 3.3.3 und sind für alle fünf Partikel dargestellt.

Tabelle 3.6: Auflistung der Fit-Parameter der Funktion (3.4) für die fünf Sekundärpartikel (siehe Abb. 3.14) sowie deren Mittelwerte (mean) und Standardabweichungen (std). Zudem ist die Quadratwurzel der mittleren Fehlerquadrate als Maß für die Genauigkeit des jeweiligen Fits angegeben, aus Wegener et al. [119].

Partikel	Parameter der Gaußfunktion						RMSE
	c_1	μ_1	σ_1	c_2	μ_2	σ_2	
P1	1,24	0,00	0,23	0,39	1,03	0,23	0,061
P2	1,42	−0,01	0,23	0,34	0,94	0,40	0,115
P3	1,56	−0,01	0,28	0,23	1,02	0,29	0,103
P4	1,56	0,00	0,25	0,23	1,01	0,25	0,112
P5	0,91	0,00	0,23	0,48	1,00	0,32	0,198
mean	1,34	0,00	0,25	0,33	1,00	0,30	–
std	0,27	0,004	0,02	0,11	0,034	0,07	–

der – im Rahmen der Fehlerabschätzung – hohen Übereinstimmung der Gaußfunktionen mit der jeweiligen Wahrscheinlichkeitsverteilung kann festgestellt werden, dass die aus den Messdaten gewonnenen Wahrscheinlichkeitsverteilungen sehr gut durch die Summe der zwei Normalverteilungen abgebildet werden können. Dabei nehmen die Fit-Parameter für alle fünf Partikel ähnliche Werte an, sodass im Mittel aller fünf Partikel die kristallographische Textur durch die Funktion

$$g(\Delta\alpha) = 2.15 \cdot e^{-\left(\frac{\Delta\alpha}{0.35}\right)^2} + 0.45 \cdot e^{-\left(\frac{\Delta\alpha - 1.00}{0.42}\right)^2} \tag{3.6}$$

beschrieben werden kann.

In der Abbildung 3.15(a) sind die Funktion (3.6) sowie die beiden einzelnen Gaußverteilungen dargestellt. Aufgrund der Ausprägung der beiden Gaußfunktionen mit

$$c_1 \gg c_2, \;\; \mu_1 \approx 0, \;\; \sigma_1 \approx 0{,}25$$

kann die Ausrichtung der a-b-Ebenen eindeutig als überwiegend radial bezeichnet werden. Gemäß den auf den EBSD-Messungen basierenden Verteilungen ergeben sich für die fünf Partikel Wahrscheinlichkeiten von 56 %, 67 %, 69 %, 70 % und 48 %, dass der Winkel $\Delta\alpha$ Werte in $[0,\ \pi/8]$ annimmt. Da für zufällige Orientierungen eine theoretische Wahrscheinlichkeit von 25 % zu erwarten ist, untermauern die gemessenen Wahrscheinlichkeiten, dass die a-b-Ebenen überwiegend radial ausgerichtet sind. Diese ausgeprägte kristallographische Konfiguration der polykristallinen Sekundärpartikel wird auch als radiale Textur bezeichnet.

Die Gestalt der gefitteten Gaußfunktionen zeigt, dass zwei normalverteilte Prozesse die kristallographische Ausrichtung der a-b-Ebenen bestimmen, wobei der erste Prozess stärker ausgeprägt ist. Aufgrund der analysierten morphologischen Gestalt und Orientierung der Primärpartikel aus dem Abschnitt 3.4.1 ist davon auszugehen, dass der erste, dominante normalverteilte Prozess durch die morphologische Ausrichtung der elongierten Kristallite verursacht wird. Dieser Prozess ist in der Abbildung 3.15(b) skizziert. Zur Überprüfung dieser Annahme sind in der Abbildung 3.16 alle Messpunkte türkis eingefärbt, die einen Winkel $\Delta\alpha \in [\mu_1,\ \mu_1 + \sigma_1]$ aufweisen. Zudem sind die

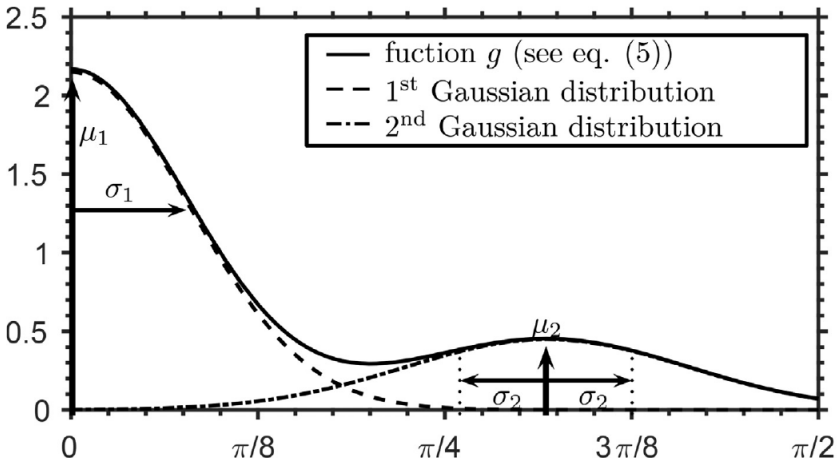
rekonstruierten Korngrenzen aus dem Abschnitt 3.3.1 eingezeichnet. Es ist zu erkennen, dass die relevanten Pixel häufig zusammenhängende, elongierte und radial ausgerichtete Regionen formen. Diese Erkenntnis bestätigt die vermutete Ursache für den ersten Gaußpeak, dass sich die morphologisch elongierten Primärpartikel dicht gepackt in einer radialen Konfiguration anordnen. Der zweite Gaußpeak bei $\mu_2 \approx 1{,}00$ resultiert vermutlich aus der Kristallisation von Zwillingen während des Syntheseprozesses der Sekundärpartikel. Auf diesen Aspekt wird im Abschnitt 3.4.4 eingegangen, nachdem die Korngrenzen detailliert analysiert wurden.

Gemäß dem beschriebenen derzeitigen Forschungsstand im Hinblick auf die kristallographische Ausrichtung der Primärpartikel in polykristallinen Übergangsmetall-Schichtoxiden im Abschnitt 1.4.2, liefern die gewonnenen Erkenntnisse dieses Abschnitts erstmals statistische Informationen über die Verteilung der kristallographischen Orientierungen in NMC Sekundärpartikeln. Über die bisherigen Studien hinausgehend liefern die detaillierten Ergebnisse dieses Abschnitts differenzierte Informationen über das Ausmaß der Radialität der Textur, indem eine exakte statistische Verteilung des Winkel $\Delta\alpha$ bestimmt werden konnte. Mittels hochauflösender TEM Aufnahmen konnte in einigen Studien für einzelne Primärpartikel gezeigt werden, dass die a-b-Ebenen der betrachteten Primärpartikel radial ausgerichtet sind [45, 81, 68, 69, 73, 66], jedoch mangelt es den Studien an einer statistisch aussagefähigen Anzahl an betrachteten Primärpartikeln sowie an einem Maß zur Quantifizierung der Radialität.

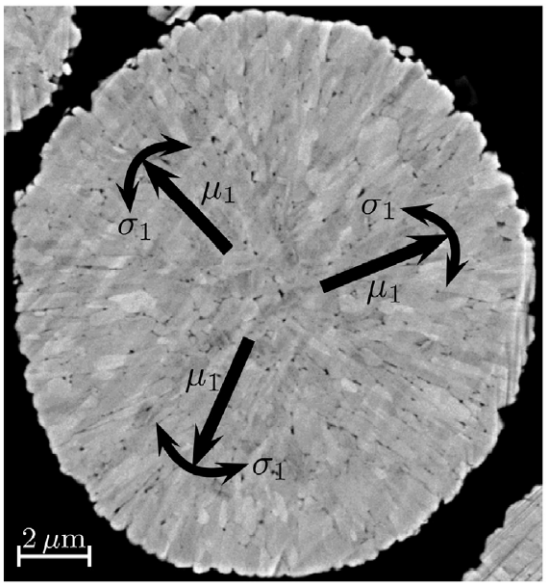
Lediglich die Studien von Kim et al. [64], Park et al. [67] und Jung et al. [91] betrachten eine größere Anzahl an Primärpartikeln unter dem Aspekt der kristallographischen Orientierung, sodass sie erste statistische Hinweise auf eine signifikante radiale Textur aufweisen. Dennoch wird auch in diesen Studien das Maß für die Radialität nicht benannt und zum Teil nur zwischen den binären Fällen einer radialen c-Achse oder radial ausgerichteter a-b-Ebenen differenziert. Auch vor dem Hintergrund dieser ersten statistischen Ansätze stellen die Erkenntnisse der vorliegenden Arbeit neuartige Informationen über die kristallographische Konfiguration der Sekundärpartikel dar. Während in bisherigen Simulationen nur kristallographisch zufällig orientierte oder perfekt radial ausgerichtete Sekundärpartikel betrachtet wurden [69, 45], ermöglichen die identifizierten Wahrscheinlichkeitsverteilungen des Winkels $\Delta\alpha$ aus diesem Abschnitt, realitätsnähere Konfigurationen zu simulieren, wie insbesondere im Abschnitt 4.4 der vorliegenden Arbeit durchgeführt.

3.4.3 Korrelation zwischen morphologischer und kristallographischer Orientierung

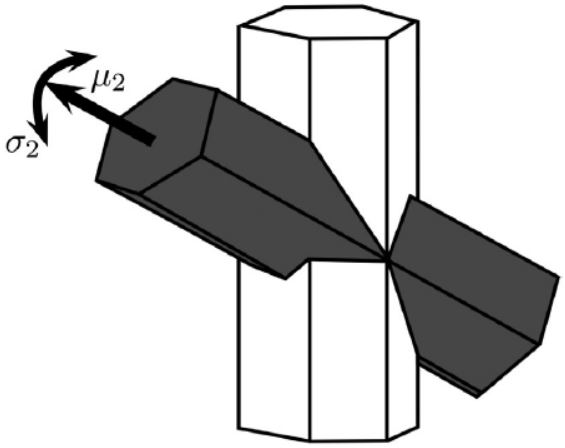
Aufgrund der großen qualitativen Ähnlichkeiten zwischen den Wahrscheinlichkeitsverteilungen der morphologischen Ausrichtung der Querschnitte der Primärpartikel (siehe Abb. 3.13 und A.17) und den Wahrscheinlichkeitsverteilungen der kristallographischen Orientierung der a-b-Ebenen (siehe Abb. 3.14) ist zu vermuten, dass diese beiden Größen korrelieren. Insbesondere wird dies auch durch die räumliche Position der EBSD-Messpunkte unterstützt, die den Peak der ersten Gaußfunktion bewirken, da sie morphologisch gesehen eher elongierte und radial ausgerichtete Regionen darstellen (siehe Abb. 3.16). Um die zu vermutende Korrelation zu untersuchen und zu quantifizieren, wird im Folgenden die Methodik aus dem Abschnitt 3.3.3 (ab Schritt 3a)



(a) Darstellung der Funktion (3.6) sowie der beiden einzelnen Summanden, aus Wegener et al. [119]

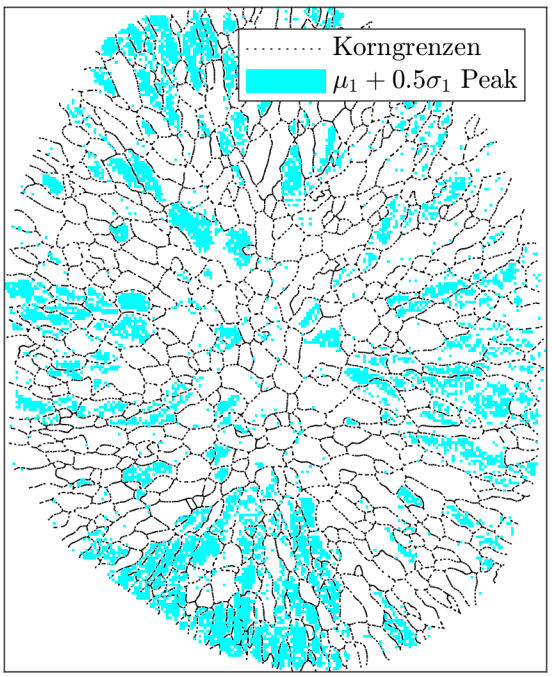


(b) Erster normalverteilter Prozess, aus Wegener et al. [119]

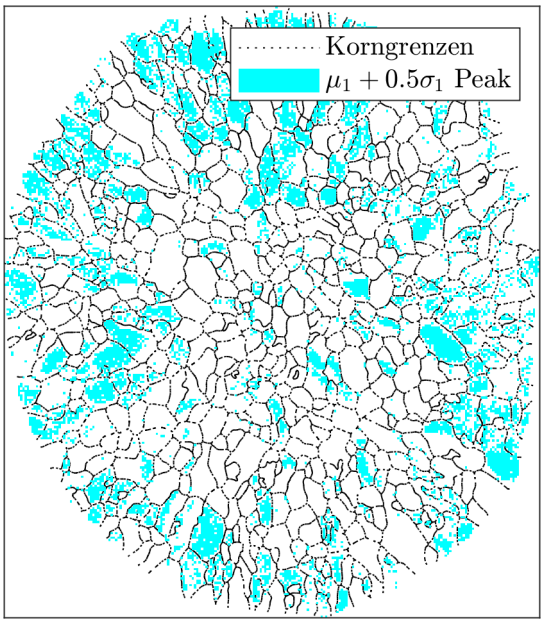


(c) Zweiter normalverteilter Prozess, aus Wegener et al. [119]

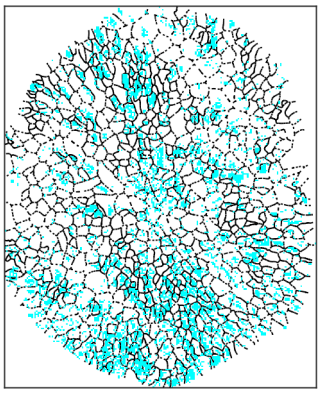
Abbildung 3.15: Die Abbildung (a) zeigt die mittlere gefittete Funktion (3.6), die sich als Summe zweier Gaußverteilungen ergibt. Die beiden einzelnen Gaußverteilungen sowie deren Erwartungswerte und Standardabweichungen sind ebenfalls eingezeichnet. In (b) ist der dem ersten Gaußpeak zugeschriebene normalverteilte Prozess visualisiert. Es wird skizziert, dass die morphologische Ausrichtung der Primärpartikel die Ursache für den ersten normalverteilten Prozess ist. Die Zeichnung in (c) stellt eine Zwillingskorngrenze dar, die als zugrunde liegender Prozess für den zweiten Gaußpeak angenommen wird.



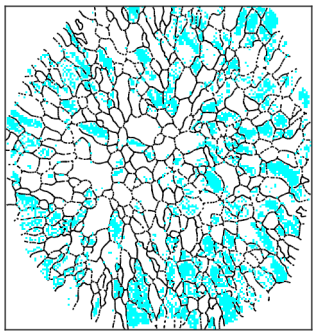
(a) Partikel P3



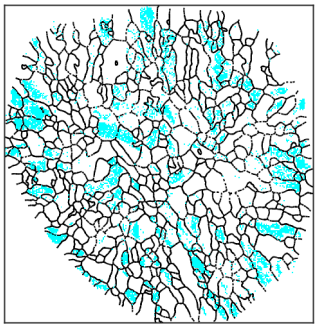
(b) Partikel P4



(c) Partikel P1



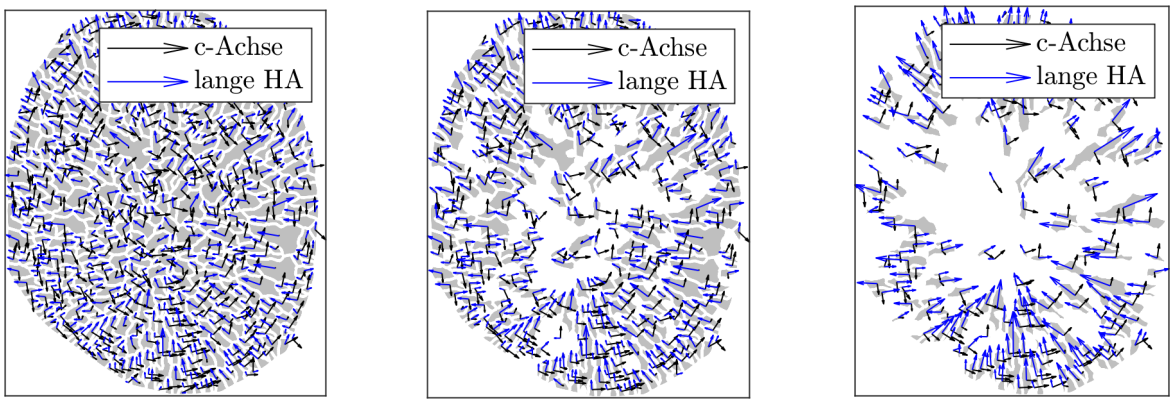
(d) Partikel P2



(e) Partikel P5

Abbildung 3.16: Darstellung aller Messpunkte für die $\Delta\alpha \in [\mu_1,\ \mu_1 + \sigma_1/2]$ gilt und somit den ersten Peak in der gefitteten Gaußverteilung bewirken. Zudem sind die rekonstruierten Korngrenzen aus dem Abschnitt 3.3.1 eingezeichnet, nach Wegener et al. [119].

für die Vektorfelder angewendet, bestehend aus den mittleren c-Achsen der Kristallite und den langen Halbachsen der gefitteten Ellipsen. Die Auswertungsmethodik wird für jedes Sekundärpartikel dreimal angewendet – je einmal für alle rekonstruierten Körner, deren gefittete Ellipsen Aspektverhältnisse von 1,0, 1,5 bzw. 2,0 überschreiten. In der Abbildung 3.17 sind beispielsweise für das Partikel P3 die Vektorfelder für die drei unterschiedlichen Aspektverhältnisse dargestellt. Entsprechend basieren die resultierenden Wahrscheinlichkeitsverteilungen für die unterschiedlich stark elongierten Primärpartikel auf verschieden vielen Datenpunkten. Die zu vergleichenden Vektorfelder für die vier weiteren Partikel sind in den Abbildungen A.18 bis A.21 im Anhang dargestellt.



(a) Aspektverh. $a_{\text{fit}}/b_{\text{fit}} > 1{,}0$ **(b)** Aspektverh. $a_{\text{fit}}/b_{\text{fit}} > 1{,}5$ **(c)** Aspektverh. $a_{\text{fit}}/b_{\text{fit}} > 2{,}0$

Abbildung 3.17: Darstellung der rekonstruierten Körner für das Partikel P3 sowie der mittleren c-Achse der jeweiligen Körner und der langen Halbachse der jeweiligen gefitteten Ellipsen. Die langen Halbachsen liegen in der Schnittebene, d.h. ihre dritten Einträge sind 0, während die c-Achsen dreidimensional orientiert und in den Abbildungen auf die Schnittebene projiziert sind.

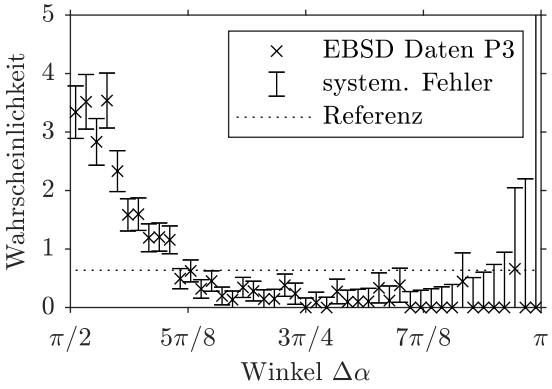
Für ein Aspektverhältnis von größer als beispielsweise 1,5 sind die resultierenden Wahrscheinlichkeitsverteilungen für alle fünf Sekundärpartikel in der Abbildung 3.18 visualisiert. Aufgrund der großen Anzahl an untersuchten Körnern und entsprechender Datenpunkte wird der statistische Fehler bei der Bestimmung der Wahrscheinlichkeitsverteilungen in der Abbildung 3.18 als vernachlässigbar betrachtet. Gemäß der Methodik aus dem Abschnitt 3.3.3 wird ein systematische Fehler abgeschätzt, indem angenommen wird, dass den Winkeln in der Abbildung 3.18 (denen ein 2° Intervall zugrunde liegt) fälschlicherweise 10 % der Datenpunkte sowie ±2 Körner zugeordnet wurden. Der angenommene absolute Fehler ist damit etwas kleiner als in der morphologischen Betrachtung im Abschnitt 3.4.1, da bei der Statistik in der Abbildung 3.18 davon ausgegangen wird, dass lediglich den langen Halbachsen ein systematische Fehler zugrunde liegt, während die mittels EBSD gemessenen c-Achsen im Vergleich zum Fit der Körner durch Ellipsen als fehlerfrei betrachtet werden. Bei der morphologischen Analyse wird dagegen davon ausgegangen, dass sowohl die langen Halbachsen als auch die radialen Referenzvektoren einen systematischen Fehler aufweisen können.

Trotz der Abschätzung eines konstanten, systematischen Fehlers bei der Korrelation zwischen den langen Halbachsen und der c-Achsen, nimmt der Fehlerbalken in den Graphiken der Abbildung 3.18 mit zunehmendem Winkel zu. Dies liegt darin begründet, dass der konstante systematische Fehler gemäß der Auswertungsmethodik mit der Sinusfunktion normiert wird. Da der systematische Fehler eine fehlerhafte Zuweisung in angrenzende Winkelintervalle darstellt, sind die Fehlerbalken so zu interpretieren, dass sie eine Verschiebung einzelner Datenpunkte in den Wahrscheinlichkeitsverteilungen abbilden. Somit sind keine grundsätzlichen, qualitativen Änderungen der Verteilungsfunktion zu erwarten, sondern lediglich geringfügige quantitative Abweichungen einzelner Wahrscheinlichkeiten. Die entsprechenden Wahrscheinlichkeitsverteilungen für die beiden weiteren Schwellwerte des Aspektverhältnisses sind in den Abbildungen A.22 und A.23 im Anhang dargestellt. Bei allen Wahrscheinlichkeitsverteilungen ist zudem eine Referenzlinie eingezeichnet, die die Wahrscheinlichkeit zufällig orientierter c-Achsen widerspiegelt.

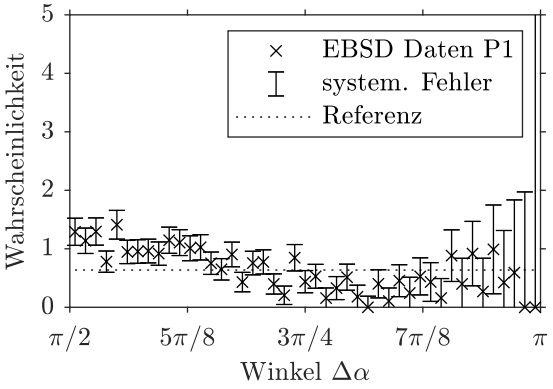
Grundsätzlich zeigen alle Wahrscheinlichkeitsverteilungen qualitativ ein ähnliches Verhalten. Für kleine Winkel in der Umgebung von $\pi/2$ ist die Wahrscheinlichkeit signifikant größer als die der Referenz zufälliger Orientierungen. Für größer werdende Winkel nimmt die Wahrscheinlichkeit ab, bis sie spätestens ab einem Winkel von $3\pi/4$ überwiegend unterhalb der Referenzlinie liegt. Zwar sind in diesem Bereich die Fehlerbalken sehr groß, da sie aber widerspiegeln, wie sich eine fehlerhafte Zuordnung in ein angrenzendes Winkelintervall auswirkt, ist in Summe die Wahrscheinlichkeit, dass Winkel vorliegen, die größer sind als $3\pi/4$, eindeutig geringer als die der Referenz zufälliger Orientierungen. Dieses qualitative Verhalten ist bei dem Partikel P3 am stärksten und beim Partikel P1 augenscheinlich am geringsten ausgeprägt. Um diese Beobachtung zu quantifizieren, wird für alle Wahrscheinlichkeitsverteilungen die kumulierte Wahrscheinlichkeit für das Intervall $[\pi/2, 5\pi/8]$ berechnet. Diese kumulierten Wahrscheinlichkeiten $P(\Delta\alpha < 5\pi/8)$ sowie die zugrunde liegende Anzahl aller Datenpunkte für die gesamte Wahrscheinlichkeitsverteilung sind in der Tabelle 3.7 für alle fünf Sekundärpartikel und die drei betrachteten Aspektverhältnisse $a_{\text{fit}}/b_{\text{fit}}$ zusammengetragen.

Tabelle 3.7: Anzahl der zugrunde liegenden Datenpunkte bzw. Körner sowie die kumulierte Wahrscheinlichkeit für Winkel im Intervall $[\pi/2, 5\pi/8]$ für alle fünf Sekundärpartikel und die drei betrachteten Fälle hinsichtlich des Aspektverhältnisses der gefitteten Ellipsen. Die zugehörigen Verteilungen sind in den Abbildungen 3.18 sowie A.22 und A.23 im Anhang dargestellt.

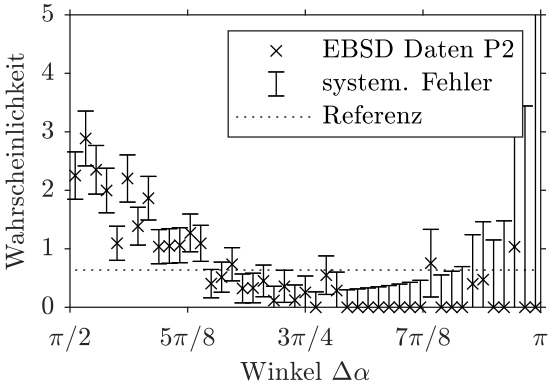
Partikel	#Datenpunkte für $a_{\text{fit}}/b_{\text{fit}}$			$P(\Delta\alpha < 5\pi/8)$ für $a_{\text{fit}}/b_{\text{fit}}$		
	$> 1{,}0$	$> 1{,}5$	$> 2{,}0$	$> 1{,}0$	$> 1{,}5$	$> 2{,}0$
P1	799	416	122	0,37	0,42	0,51
P2	424	278	110	0,51	0,67	0,74
P3	653	455	230	0,74	0,80	0,86
P4	679	387	145	0,44	0,51	0,60
P5	494	287	108	0,48	0,55	0,72



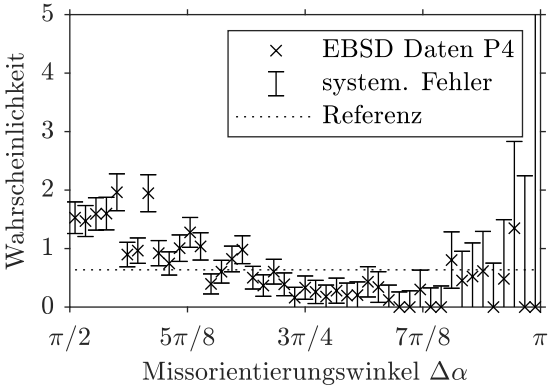
(a) P3 (455 Datenpunkte) mit $P(\Delta\alpha < 5\pi/8) = 0{,}80$



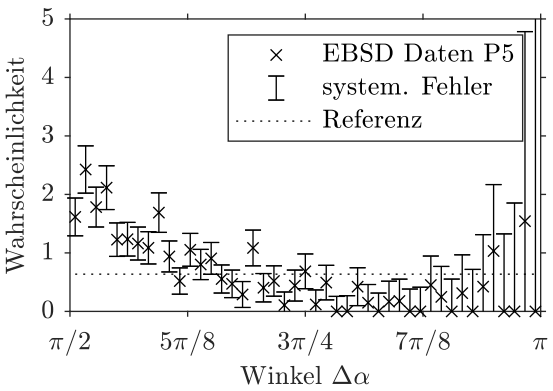
(b) P1 (416 Datenpunkte) mit $P(\Delta\alpha < 5\pi/8) = 0{,}42$



(c) P2 (278 Datenpunkte) mit $P(\Delta\alpha < 5\pi/8) = 0{,}67$



(d) P4 (387 Datenpunkte) mit $P(\Delta\alpha < 5\pi/8) = 0{,}51$



(e) P5 (287 Datenpunkte) mit $P(\Delta\alpha < 5\pi/8) = 0{,}55$

Abbildung 3.18: Wahrscheinlichkeitsverteilungen des Missorientierungswinkels zwischen der langen Halbachse der gefitteten, elongierten Ellipsen (Aspektverhältnis > 1,5) und der jeweils mittleren c-Achse der Primärpartikel für die fünf Partikel P1, P2, P3, P4 und P5

Anhand der Werte in der Tabelle 3.7 bestätigt sich der visuelle Eindruck, dass bei dem Partikel P3 der Anteil an Winkeln, die etwa $90°$ zwischen der c-Achse und der langen Halbachse aufweisen, am größten ist. Während für zufällige Orientierungen der c-Achse lediglich eine kumulierte Wahrscheinlichkeit von $25\,\%$ für das Intervall $[\pi/2,\, 5\pi/8]$ zu erwarten ist, übersteigen die kumulierten Wahrscheinlichkeiten für alle Sekundärpartikel und alle Aspektverhälntnisse eindeutig – teilweise um ein Vielfaches – diesen Wert. Somit besteht eindeutig eine Korrelation zwischen der langen Halbachse der geschnittenen Körner und der lokalen Ausrichtung der c-Achse. Außerdem ist zu erkennen, dass für alle Partikel die kumulierte Wahrscheinlichkeit mit zunehmenden Aspektverhältnis steigt. Durch die gezielte Betrachtung elongierter Partikel nimmt die Wahrscheinlichkeit zu, dass die lange Halbachse der gefitteten zweidimensionalen Ellipsen in der Schnittebene tatsächlich die längste Halbachse der dreidimensionalen Primärpartikel näherungsweise darstellt. Anhand des eindeutigen Trends aller Sekundärpartikel, dass die kumulierte Wahrscheinlichkeit $P(\Delta\alpha < 5\pi/8)$ für zunehmend elongierte Partikel zunimmt, besteht die begründete Vermutung, dass die Korrelation am stärksten ausgeprägt ist zwischen der Orientierung der mittleren c-Achse eines Korns und der längsten Halbachse des dreidimensionalen Primärpartikels, sofern die Primärpartikel morphologisch gesehen eindeutig elongiert sind. Da keine dreidimensionalen morphologischen Daten für die Primärpartikel vorliegen, erscheint der Ansatz zielführend, Primärpartikel unterschiedlich großer Aspektverhältnisse zu betrachten, um eine Tendenz für die Korrelation zwischen der dreidimensionalen Gestalt der Primärpartikel und der mittlere c-Achse abzuschätzen. Nichtsdestotrotz ist bemerkenswert, dass bereits zwischen der langen Halbachse der geschnittenen Körner und den mittleren c-Achsen eine so stark ausgeprägte Vorzugsorientierung festgestellt werden kann.

Wie bereits in den beiden vorangehenden Abschnitten erläutert, gibt es in der Literatur weder hinsichtlich der morphologischen noch kristallographischen Orientierung der Primärpartikel quantifizierende statistische Untersuchungen. Folglich gibt es bisher auch keine Korrelationsanalyse zwischen diesen beiden Parametern. Lediglich einzelne Primärpartikel betrachtend, wird in einigen Studien festgestellt, dass die längste Halbachse der geschnittenen Primärpartikel in der a-b-Ebene des Kristalliten liegt [73, 81, 64, 45, 69]. Auch die Einordnung der beobachteten Morphologien der Primärpartikel in den Kontext von Oberflächenenergien und Kristallwachstum aus dem Abschnitt 3.4.1 zeigt, dass die (0 0 3) Oberflächenenergie in Übergangsmetall-Schichtoxiden am kleinsten sein kann. Dementsprechend würden elongierte Kristallite resultieren, deren c-Achse in die Richtung der kürzesten Halbachse zeigen. Dieser Mechanismus könnte die beobachtete Korrelation in der vorliegenden Arbeit ursächlich erklären. Jedoch fehlen von dem untersuchten kommerziellen Kathodenmaterial Informationen über die Syntheseparameter, und auch eine mögliche Dotierung kann nicht ausgeschlossen werden. Daher kann für das untersuchte Material keine detaillierte Betrachtung der Oberflächenenergien und des Kristallwachstums vorgenommen werden.

3.4.4 Untersuchung der Korngrenzen

Der Auswertungsmethodik aus dem Kapitel 3.3.2 entsprechend, werden in diesem Abschnitt die resultierenden Ergebnisse analysiert und diskutiert. In der Tabelle 3.8 sind

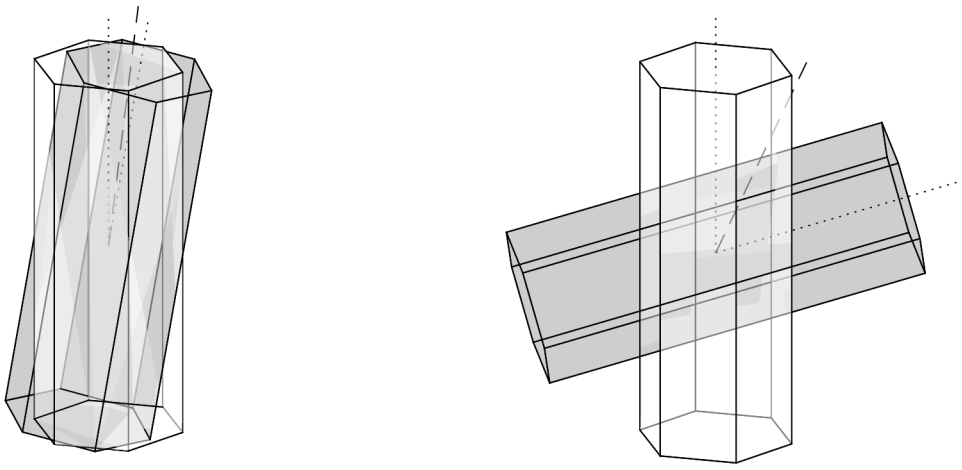
die Koordinaten der berechneten Mittelwerte in der Achse-Winkel Repräsentation für beide Peaks des Missorientierungswinkels an den Korngrenzen (siehe Abb. 3.5(b) und A.25) und für alle Partikel in die Spalte *Koordinaten* eingetragen. In der Spalte *Winkel* ist zudem der dem Abstand des Mittelwertpunktes vom Koordinatenursprung entsprechende Winkel aufgelistet. Außerdem wird die Rotationsachse auch in die Miller-Indices für das hexagonale NMC Achsensystem umgerechnet und ist in der Tabelle in der Spalte *Achse (Miller)* aufgeführt. Wie der Tabelle 3.8 ebenfalls zu entnehmen ist, liegt der *Anteil* der Orientierungen eines Peaks bei allen Partikeln zwischen 6,1 % und 13,7 %. Die Summe beider Peaks variiert für die jeweiligen Partikel zwischen 18,8 % und 25,0 %. Somit stellen die beiden Peaks zusammen einen wesentlichen Anteil aller Missorientierungen an den Korngrenzen innerhalb des jeweiligen Sekundärpartikels dar.

Tabelle 3.8: Übersicht über die Peaks der Missorientierungsverteilungen an den Korngrenzen der Partikel P1 bis P5 und über die zugehörigen Mittelwerte (siehe Abb. 3.6, A.26 und A.27) der Missorientierungen

Peak	Partikel	Anteil	Koordinaten	Winkel	Achse (Miller)	Schnittwinkel
$60° \pm 1°$	P1	12,5 %	(−0,40; 12,84; 57,43)	59,5°	[−2 1 1 53]	10,8°
	P2	12,8 %	(1,06; 10,47; 57,99)	59,7°	[−1 2 −1 68]	10,2°
	P3	13,7 %	(0,17; 10,30; 58,30)	59,0°	[−1 2 −1 58]	9,6°
	P4	12,7 %	(0,04; 8,28; 58,70)	60,4°	[−2 1 1 75]	7,6°
	P5	8,8 %	(0,64; 19,33; 51,43)	56,4°	[−1 2 −1 26]	19,6°
$90° \pm 1°$	P1	6,3 %	(−35,48; 65,48; 50,14)	90,0°	[−1 1 0 4]	70,9°
	P2	8,7 %	(−35,91; 64,45; 51,15)	90,2°	[−1 1 0 4]	70,9°
	P3	6,1 %	(−25,76; 69,84; 45,23)	88,5°	[−5 6 −1 18]	73,4°
	P4	12,3 %	(−36,04; 64,39; 51,16)	90,2°	[−1 1 0 4]	70,9°
	P5	10,3 %	(−34,34; 65,98; 49,88)	89,2°	[−1 1 0 4]	71,6°

Zur Visualisierung der Missorientierungen wird in der Abbildung 3.19 die hexagonale Einheitszelle des NMC Kristalls gezeigt. Als durchsichtig ist eine Einheitszelle dargestellt, die nicht rotiert wurde und somit in der Fundamentalzone der Achse-Winkel Repräsentation den Koordinatenursprung widerspiegelt. Dagegen zeigt die graue Einheitszelle die entsprechend dem Mittelwert in der Tabelle 3.8 rotierte Einheitszelle. Zudem ist die Rotationsachse als schwarze, gestrichelte Linie dargestellt, und die Richtungen der c-Achsen der unrotierten und rotierten Einheitszelle sind als schwarze, gepunktete Linien geplottet. Die entsprechenden Visualisierungen für die weiteren vier Partikel entsprechend der Tabelle 3.8 sind in den Abbildungen A.30 und A.31 im Anhang dargestellt. Der Winkel zwischen den c-Achsen der unrotierten und der rotierten Einheitszelle wird berechnet und in die Tabelle 3.8 als *Schnittwinkel* eingetragen.

Für die Partikel P1, P2, P4 und P5 ergibt sich bei der Auswertung des Peaks bei $90° \pm 1°$ jeweils mit [−1 1 0 4] dieselbe Rotationsachse. Dabei beträgt der Schnittwinkel der c-Achsen bei drei Partikeln 70,9° und beim Partikel P5 71,6°. Insgesamt ergibt sich somit ein sehr konsistentes Ergebnis für die vier Partikel. Näherungsweise passen auch die Rotationsachse [−5 6 −1 18] und der Schnittwinkel von 73,4° des Partikels P3 zu den Werten der vier anderen Partikel, da die Rotationsachse in etwa ein Vielfaches der Achse [−1 1 0 4] ist und auch der Winkel um nur circa 3,5 % von



(a) Rotation der Einheitszelle um 59,0° um die Achse [−1 2 −1 58]

(b) Rotation der Einheitszelle um 88,5° um die Achse [−5 6 −1 18]

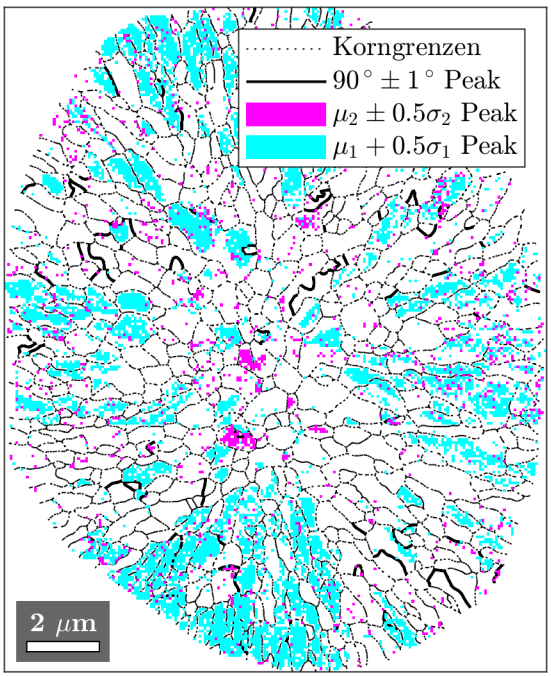
Abbildung 3.19: Visualisierung der unrotierten (durchsichtig) und rotierten (grau) hexagonalen Einheitszelle des NMC622 Kristalls für das Partikel P3. Die schwarze, gestrichelte Linie stellt die Rotationsachse dar, während die gepunkteten Linien die Richtung der c-Achse des unrotierten bzw. rotierten Kristalls repräsentieren.

70,9° abweicht. Es liegt somit nahe, dass der $90° \pm 1°$ Peak bei allen Partikeln durch dieselbe Art der Korngrenzen verursacht wird. Tatsächlich handelt es sich bei dieser Art der Korngrenzen in Kristallen der Raumgruppe $R\bar{3}m$ um Zwillingskorngrenzen, die auch mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) in $Li[Ni_{0,76}Mn_{0,14}Co_{0,10}]O_2$ [154] und in $LiCoO_2$ [155, 156, 157] festgestellt wurden. Die Studien zum $LiCoO_2$ geben übereinstimmend die (−1 1 0 4) Ebene als Zwillingskorngrenze und einen Winkel von 109,5° zwischen den (0 0 0 3) Ebenen an, welches einem Schnittwinkel von 70,5° zwischen den c-Achsen entspricht. Diese Art der Zwillingskorngrenzen kann auch beim NMC in der Studie [154] anhand der TEM Aufnahmen identifiziert werden. Die in der vorliegenden Arbeit mittels EBSD identifizierten Zwillingskorngrenzen beim $90° \pm 1°$ Peak sind somit in Übereinstimmung mit den genannten TEM Untersuchungen an vergleichbaren Aktivmaterialien.

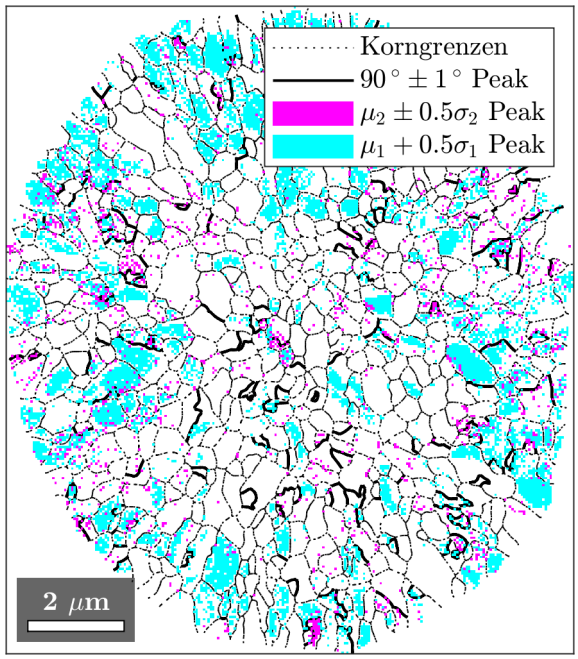
An dieser Stelle wird die Hypothese aus dem Abschnitt 3.4.2 aufgegriffen, nach der der zweite Gaußpeak der Gleichung (3.6) auf Zwillingskorngrenzen zurückzuführen ist, und weiter analysiert. Grundsätzlich zeigt die vorliegende Analyse der Korngrenzen eindeutig, dass die fünf Partikel Zwillingskorngrenzen aufweisen. Nun gilt es zu untersuchen, ob sie den zweiten Gaußpeak verursachen. Dazu sind in der Abbildung 3.20 zum einen die identifizierten Zwillingskorngrenzen und zum anderen diejenigen Pixel abgebildet, die im Sinne des Abschnitts 3.4.2 den beiden Gaußpeaks zugrunde liegen. Die Pixel, die zum ersten und zweiten Gaußpeak beitragen, sind in den Dar-

stellungen der Abbildung 3.20 türkis beziehungsweise magenta eingefärbt. Es ist zu erkennen, dass Cluster von Datenpunkten, die dem zweiten Gaußpeak zugeschrieben werden, häufig in der Nähe der Zwillingskorngrenzen auftreten. Für sie erscheint es sehr plausibel, dass es sich um Kristallite handelt, die als Zwillinge gewachsen sind. Dass nicht bei allen Zwillingskorngrenzen magentafarbene Cluster auftreten, ist damit zu erklären, dass nur diejenigen Zwillingskorngrenzen im Sinne des Abschnitts 3.4.2 relevant sind, die eine gewisse Orientierung relativ zur radialen Richtung aufweisen. Außerdem zeigt die Abbildung 3.20, dass viele magentafarbene Datenpunkte in der direkten Umgebung von Pixeln liegen, die mit dem ersten Gaußpeak assoziiert werden. Da es sich häufig um einzelne oder eine sehr geringe Anzahl an Datenpunkte handelt, werden sie vermutlich beim Filtern der Daten gemäß Abschnitt 3.3.1 eliminiert, sodass sie bei der Analyse der Korngrenzen des vorliegenden Abschnitts nicht berücksichtigt werden können. Demzufolge kann in ihrer Umgebung mit der angewendeten Vorgehensweise keine Zwillingskorngrenzen identifiziert werden. Da die Ergebnisse des Abschnitts 3.4.2 jedoch auf dem Rohdatensatz basieren, ist es möglich, dass viele der einzelnen magentafarbenen Pixel auf in der Schnittebene räumlich gering ausgedehnte Zwillingskorngrenzen zurückzuführen sind. Es erscheint somit plausibel, dass an die bereits kristallographisch radial ausgerichteten, türkis dargestellten Kristallite Zwillinge mit einer Vorzugsorientierung wachsen. Dabei stimmt der Gaußpeak mit 60° grob mit dem Schnittwinkel der Zwillingskorngrenzen mit circa $70{,}9^\circ$ überein. Der Unterschied kann unterschiedliche Ursachen haben. Zum einen ist die Morphologie und Kristallographie der Sekundärpartikel nicht mathematisch ideal, sodass Abweichungen an realen polykristallinen Sekundärpartikeln zu erwarten sind. Des Weiteren sind die Auswertungsmethodiken mit Fehlern behaftet, wie etwa die Identifizierung des Mittelpunkts der Sekundärpartikel. Schließlich ist insbesondere darauf hinzuweisen, dass der Gaußpeak im Referenzsystem des sphärischen Sekundärpartikels berechnet wird, während die Zwillingskorngrenze die Kristallorientierungen benachbarter Körner in Relation setzt. Dies führt im sphärischen Bezugssystem vermutlich zu einer systematischen Unterschätzung des Missorientierungswinkels an den Korngrenzen.

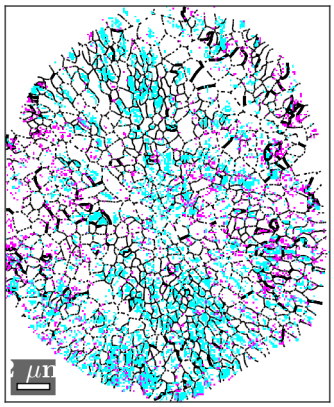
Während es insgesamt als sehr wahrscheinlich erscheint, dass der Peak bei $90^\circ \pm 1^\circ$ auf die Bildung von Zwillingen im NMC zurückzuführen ist, sind die Ergebnisse des Peaks bei $60^\circ \pm 1^\circ$ nicht so konsistent und eindeutig. Die Achsen und Schnittwinkel der Partikel P1 bis P4 sind für den Peak bei $60^\circ \pm 1^\circ$ alle unterschiedlich und weisen lediglich die gemeinsamen Tendenzen auf, dass die Rotationsachse im Wesentlichen in c-Richtung zeigt und der Winkel in etwa 10° beträgt. Auch die Rotationsachse des Partikels P5 ist überwiegend in Richtung der c-Achse ausgerichtet, weist jedoch einen Winkel von $19{,}6^\circ$ auf. In der Literatur wurde bislang von keinen ähnlichen Zwillingskorngrenzen für die Raumgruppe $R\bar{3}m$ berichtet. Da die Kristallstruktur jedoch einen hohen Grad an Symmetrie aufweist, kann nicht endgültig ausgeschlossen werden, dass der Peak bei $60^\circ \pm 1^\circ$ auf Zwillingskorngrenzen zurückzuführen ist. Die Missorientierungen, die den Peak bei $60^\circ \pm 1^\circ$ bewirken, müssen jedoch nicht zwingend direkt auf das Kristallwachstum zurückzuführen sein. Eine andere Möglichkeit besteht darin, dass die Kristallite beim Wachstum eine elongierte Form annehmen und sich die vielen elongierten Primärpartikel dicht gepackt und zum Teil radial anordnen und das Se-



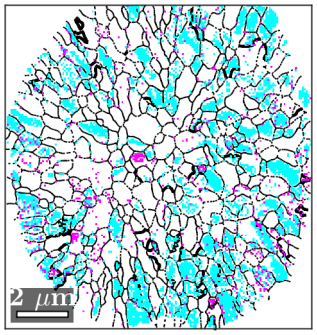
(a) Partikel P3



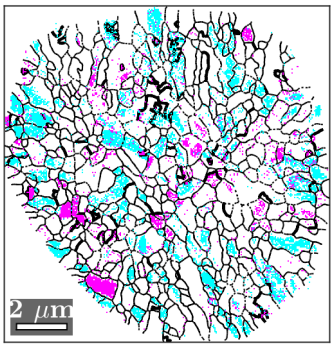
(b) Partikel P4



(c) Partikel P1



(d) Partikel P2



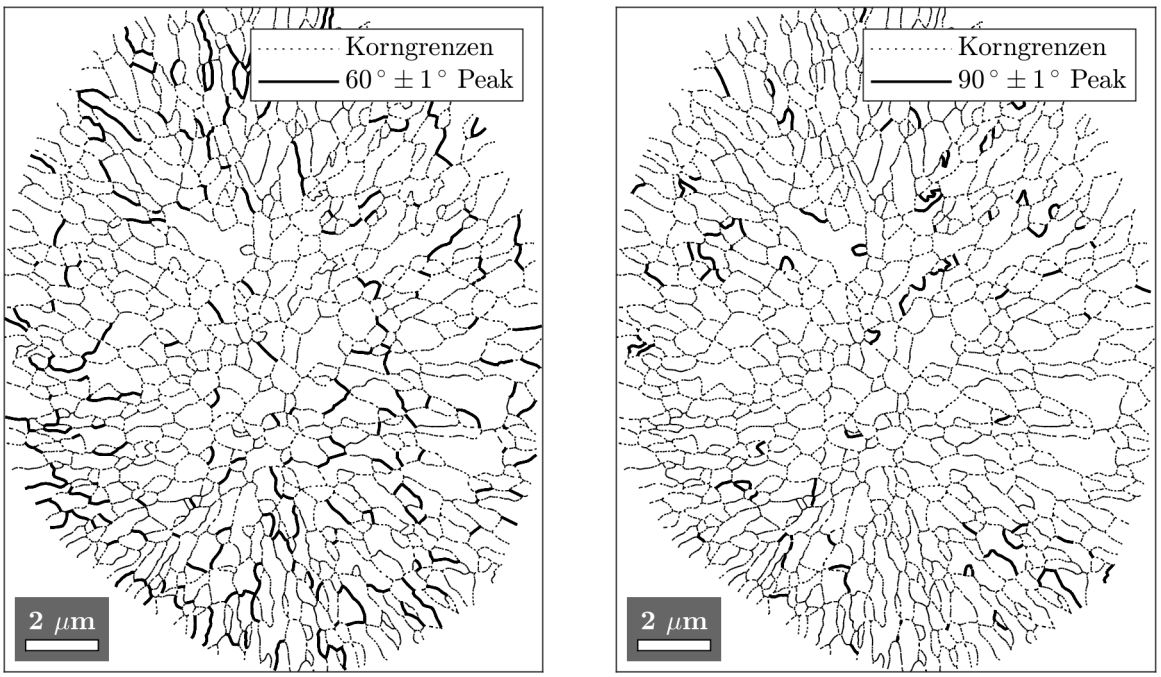
(e) Partikel P5

Abbildung 3.20: Darstellung aller Messpunkte für die $\Delta\alpha \in [\mu_1,\ \mu_1 + \sigma_1/2]$ oder $\Delta\alpha \in [\mu_2 - \sigma_2/2,\ \mu_2 + \sigma_2/2]$ gilt und somit den ersten bzw. zweiten Peak in der gefitteten Gaußverteilung bewirken. Zudem sind die rekonstruierten Korngrenzen aus dem Abschnitt 3.3.1 eingezeichnet, wobei diejenigen Korngrenzen hervorgehoben sind, die einen Korngrenzenwinkel von $90° \pm 1°$ aufweisen, nach Wegener et al. [119].

kundärpartikel formen. In diesem Fall wäre das Kristallgitter an den rekonstruierten Korngrenzen nicht notwendigerweise stetig und der Effekt ist nur indirekt im Kristallwachstum begründet. Ein Indiz für diese Hypothese ist zum einen, dass die räumliche Verteilung der Korngrenzen mit einem Missorientierungswinkel von $60° \pm 1°$ in den Abbildungen 3.21(a) und A.28 den Anschein hat, dass die entsprechenden Korngrenzen tendenziell radial ausgerichtet sind. Werden zum anderen näherungsweise die langen Halbachsen der an die entsprechenden Korngrenzen angrenzenden Körner betrachtet und der einschließende Winkel bestimmt, so liegt er häufig bei grob $10°$, und die Korngrenze stellt in etwa die Winkelhalbierende dar. Dies ist ein weiteres Indiz für einen eher morphologischen Ursprung des Peaks bei $60° \pm 1°$. Ein solcher morphologischer Ursprung würde vermutlich auch mit einer größeren Varianz des statistischen Prozesses einhergehen als die Bildung von Zwillingskorngrenzen, sodass die größere Inkonsistenz der Ergebnisse für den Peak bei $60° \pm 1°$ im Vergleich zum $90° \pm 1°$ Peak zu erklären wäre. Der Ursprung des Peaks bei $60° \pm 1°$ kann jedoch an dieser Stelle nicht abschließend geklärt werden.

In der Abbildung 3.21 ist dargestellt, wo im Partikel P3 die Korngrenzen der jeweiligen Peaks auftreten. Für die weiteren vier Partikel sind die Visualisierungen der Korngrenzen, die die Peaks repräsentieren, in den Abbildungen A.28 und A.29 im Anhang dargestellt. Für alle Partikel und die beiden Peaks können keine eindeutigen Charakteristika identifiziert werden. Da es sich um eine Betrachtung der geometrischen Ausprägung der Korngrenzen handelt, wird die eindeutige Feststellung von Trends insbesondere dadurch limitiert, dass es sich ausschließlich um Datenpunkte in der Schnittebene handelt und keine Informationen über die dritte Dimension vorliegen. Nichtsdestotrotz sollen an dieser Stelle kurz die Eindrücke hinsichtlich der räumlichen Gestalt der Korngrenzen beschrieben werden. Für beide Peaks ist kein offensichtlicher Trend hinsichtlich der räumlichen Verteilung zu erkennen. Beide Arten der Korngrenzen treten weder in Clustern noch bevorzugt im Partikelinneren oder -äußeren auf. Es hat eher den Anschein, als ob sie an zufälligen Orten auftreten. Hinsichtlich der Form der Korngrenzen können grobe Tendenzen festgestellt werden. Die Korngrenzen des $90° \pm 1°$ Peaks sind überwiegend stark gewunden und kurz, während die Korngrenzen des $60° \pm 1°$ Peaks tendenziell gradliniger sind und längere Distanzen überbrücken. Wie bereits erläutert, kann diese Form der $60° \pm 1°$ Korngrenzen möglicherweise auf einen morphologischen Ursprung hindeuten.

Während die relative Missorientierung benachbarter Körner entsprechend den Peaks in den Histogrammen eindeutige Muster erkennen lassen und zum Teil eindeutig auf Zwillingskorngrenzen entlang der $(-1\ 1\ 0\ 4)$ Ebene zurückzuführen sind, scheint es keine Korrelation zwischen den Missorientierungswinkeln an Korngrenzen und der räumlichen Lage der Korngrenzen innerhalb des Sekundärpartikels zu geben. Lediglich die Form der Korngrenzen im zweidimensionalen Schnitt kann ein Indiz für einen möglichen Ursprung der entsprechenden Korngrenzen liefern.



(a) Korngrenzen mit einem Missorientierungswinkel im Intervall [59°, 61°]

(b) Korngrenzen mit einem Missorientierungswinkel im Intervall [89°, 91°]

Abbildung 3.21: Räumliche Verteilung der Korngrenzen mit einem Missorientierungswinkel in den Bereichen [59°, 61°] und [89°, 91°], nach Wegener et al. [119]

3.5 Schlussfolgerungen

Während bisher EBSD-Messungen an Batteriematerialien überwiegend dafür genutzt wurden, die einzelnen Kristallite in Kathodenmaterialien zu differenzieren [87, 88, 89, 90], bieten die entwickelten Methoden des vorliegenden experimentellen Kapitels die Möglichkeit, eine sehr umfangreiche und tiefgehende Charakterisierung an Querschnitten von Übergangsmetall-Schichtoxiden mittels EBSD durchzuführen. Durch die Messung von Beugungsmustern und die Berechnung zugrunde liegender kristallographischer Orientierungen können mit einer räumlichen Auflösung von 50 nm bis 100 nm dreidimensionale Orientierungsinformationen gewonnen werden, wobei ROIs in der Größe kompletter Querschnitte von Sekundärpartikel gescannt werden können. Somit ergibt sich die Möglichkeit, komplette Querschnitte an polykristallinen Sekundärpartikel mit einem hohen Informationsgehalt hinsichtlich der Morphologie und Kristallographie zu untersuchen.

Die entwickelten Methoden bieten neben der isolierten Betrachtung morphologischer und kristallographischer Informationen insbesondere neue Möglichkeiten, Korrelationen zwischen morphologischen Merkmalen und kristallographischen Orientierungen statistisch zu untersuchen und zu quantifizieren. Dazu werden keine klassischen Korrelationskoeffizienten zwischen diesen Merkmalen berechnet, sondern präzise Wahrscheinlichkeitsverteilungen des Missorientierungswinkels zwischen morphologischen und kristallographischen Orientierungen über einen Vektorfeldansatz ermittelt.

Auf diese Weise kann gezeigt werden, dass im Kontext der sphärischen Morphologie der Sekundärpartikel der überwiegende Anteil der kristallographischen a-b-Ebenen radial ausgerichtet ist und dass dieser Zusammenhang durch eine Gaußverteilung präzise beschrieben werden kann. Die Quantifizierung der radialen Textur ist ein neuartiges Ergebnis, das weit über die bisherigen Informationen über die kristallographische Ausrichtung der Primärpartikel in NMC Materialien hinausgeht und das für die Simulationen des folgenden Kapitels 4 genutzt wird.

Während in der Literatur häufig mittels rasterelektronenmikroskopischer Übersichtsaufnahmen an Querschnitten von Sekundärpartikeln und lokalen TEM-Aufnahmen in einzelnen Primärpartikeln auf eine grundsätzliche kristallographische Gestalt der Sekundärpartikel geschlossen wird [45, 81, 68, 69, 73, 66], kann anhand der vorliegenden experimentellen Untersuchungen direkt und auf Basis einer großen Datenmenge gezeigt werden, dass bei den elongierten Primärpartikeln die c-Achse vorzugsweise senkrecht zur längsten Halbachse der geschnittenen Körner steht. Diese Korrelation zwischen Morphologie und Kristallographie der einzelnen Kristallite rechtfertigt statistisch und retrospektiv die in der Fachliteratur weit verbreitete Vorgehensweise, von morphologischen Ausprägungen auf kristallographische Konfigurationen zu schließen.

Als rein kristallographisches Merkmal konnte mittels der angewendeten Methoden die in der Literatur in $Li[Ni_{0,76}Mn_{0,14}Co_{0,10}]O_2$ [154] und in $LiCoO_2$ [155, 156, 157] berichteten $(-1\ 1\ 0\ 4)$ Zwillingskorngrenzen auch in den untersuchten NMC622 Partikeln identifiziert werden. Während die genannten Studien zur Identifikation der Zwillingskorngrenzen ausschließlich TEM-Methoden verwenden, konnten sie in der vorliegenden Untersuchung anhand der EBSD-Messung an kompletten Querschnitten von Sekundärpartikeln festgestellt werden. Dadurch kann das Auftreten der Korngrenzen räumlich einfacher lokalisiert und deren Häufigkeit schneller quantifiziert werden. Dies wird dadurch unterstützt, dass die Auswertungsmethode, ausgehend vom EBSD-Rohdatensatz, ein hohes Maß an Automatisierung aufweist.

Insgesamt bieten elektronenmikroskopische Methoden, wie etwa SEM, TEM, HAADF-STEM, HRTEM und SAED, eine Vielzahl an umfangreichen Charakterisierungsmöglichkeiten, die insbesondere bei der Untersuchung von Aktivmaterialien für Batteriezellen wertvolle Informationen liefern. Dennoch zeigen die vorliegenden experimentellen Untersuchungen, dass die bisher selten an Batteriematerialien angewendete EBSD-Messmethode zusammen mit den entwickelten Auswertungsmethoden dieser Arbeit neuartige und umfangreiche Informationen über Übergangsmetall-Schichtoxide (im vorliegenden Fall NMC622) liefern. Da EBSD-Detektoren ohnehin häufig in Rasterelektronenmikroskopen integriert sind, sollten bei zukünftigen Untersuchungen mittels SEM analog zu dem vorliegenden Kapitel auch EBSD-Messungen durchgeführt werden, um zusätzliche, aufschlussreiche Informationen über Kathodenmaterialien zu gewinnen.

4 Modellbildung und Simulation

Wie im Kapitel 1.4 erläutert, können zwar Konzentrationsverteilungen von Lithiumionen in polykristallinen Sekundärpartikeln indirekt in situ gemessen werden, jedoch sind direkte quantitative Messungen sowie operando Messungen derzeit nicht realisierbar. Um dennoch das Transportverhalten und somit die zeitliche Änderung der Lithiumkonzentration mit einer hohen zeitlichen Auflösung zu untersuchen, werden elektrochemische Modelle verwendet und die Transport- und Reaktionsprozesse transient simuliert. Heutzutage werden für entsprechende Simulationen fast ausschließlich isotrope oder radiale Transportprozesse im Aktivmaterial angenommen. Um in diesem Kapitel den Einfluss der kristallographischen Orientierung der Primärpartikel in polykristallinen Sekundärpartikeln auf deren spezifische Kapazität zu untersuchen, wird ein dreidimensionales Modell erstellt, bei dem der Diffusionsprozess der atomaren Struktur von NMC entsprechend anisotrop stattfindet. Durch den simulativen Ansatz besteht zudem die Möglichkeit, die kristallographischen Orientierungen gezielt einzustellen und auch die Transportparameter zu variieren. Auf diese Weise können sowohl statistisch häufig vorkommende Realisierungen als auch physikalische Grenzfälle betrachtet werden.

Um die Transportprozesse in polykristallinen NMC Sekundärpartikeln zeitaufgelöst zu untersuchen, wird zunächst im Abschnitt 4.1 ein dreidimensionales elektrochemisches Simulationsmodell erstellt. Dabei wird ein einzelnes polykristallines Sekundärpartikel betrachtet, bei dem die kristallographische Orientierung der Primärpartikel gezielt eingestellt werden kann. Da das Modell mittels Finiter-Elemente-Methode (FEM) numerisch gelöst wird, erfolgt im anschließenden Teil 4.2 der Arbeit eine Netzstudie, um die numerische Genauigkeit der Lösung zu betrachten und eine ausreichende Diskretisierung des Lösungsverfahrens zu gewährleisten. Um den Einfluss der unterschiedlichen Modellparameter auf den Lithiierungsgrad des Sekundärpartikels zu analysieren und mögliche Trends zu identifizieren, wird im Abschnitt 4.3 eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt. Schließlich wird der Einfluss der kristallographischen Orientierungsverteilung der Primärpartikel auf die spezifische Kapazität einzelner Sekundärpartikel untersucht, wobei das Modell im Abschnitt 4.4 mit Materialparametern von NMC111 parametrisiert und Entladeraten zwischen $0{,}1\,\mathrm{C}$ und $5{,}0\,\mathrm{C}$ betrachtet werden. Abschließend werden die Ergebnisse in den Kontext unterschiedlicher experimenteller Ergebnisse eingeordnet, um anhand der zusätzlichen Informationen den Einfluss der kristallographischen Textur auf die Performance von Lithium-Ionen-Batteriezellen zu übertragen anstatt lediglich einzelne Sekundärpartikel zu betrachten.

4.1 Modellbildung

In diesem Abschnitt erfolgt die Darstellung des Modells, das im gesamten Kapitel benutzt wird, um elektrochemische Simulationen durchzuführen. Dabei stehen zunächst im Abschnitt 4.1.1 die aus der Thermodynamik hergeleiteten Transportgleichungen

sowie die verwendete Reaktionskinetik für Lithium-Ionen-Batterien im Vordergrund. Anschließend wird beschrieben, wie das Modell für einzelne Sekundärpartikel Anwendung findet, die sich aus einer Vielzahl von Primärpartikel zusammensetzen. Daraufhin wird im Abschnitt 4.1.3 gezeigt, wie unterschiedliche Konfigurationen der kristallographischen Orientierung der Primärpartikel durch das Ausführen bestimmter Rotationen realisiert werden können. Abschließend werden im Abschnitt 4.1.4 die wesentlichen Grundlagen zur numerischen Simulation des Modells mittels Finite-Elemente-Methode (FEM) erläutert.

4.1.1 Thermodynamisch konsistente Transporttheorie

Das wohl am weitesten verbreitete und physikalisch motivierte Modell zur Simulation von Lithium-Ionen-Batterien geht auf Newman, Doyle und Fuller zurück [49, 50, 51, 158] und basiert darauf, die Phasen überwiegend als homogenisierte Medien zu betrachten und effektive Transportprozesse abzubilden. Dabei werden die Abläufe im Elektrolyten sowie der Stromfluss im Aktivmaterial entlang einer kartesischen Koordinate senkrecht zu den Ableiterfolien beschrieben, während die Massenerhaltung des Lithiums im Aktivmaterial mit Bezug auf die Radialkoordinate der sphärischen, homogenen Sekundärpartikel formuliert ist. Zusätzlich werden die beiden Phasen – und damit auch die beiden Bezugssysteme – über eine Butler-Volmer-Reaktionskinetik an der Oberfläche der Sekundärpartikel miteinander gekoppelt. Die porösen Elektroden werden dabei als Superposition aus der festen und flüssigen Phase dargestellt, wobei die Materialeigenschaften in dem kartesischen Bezugssystem homogenisiert werden. Wegen der Kopplung der beiden Koordinaten wird das Modell häufig auch als pseudozweidimensionales (P2D) Modell bezeichnet.

Da in der vorliegenden Arbeit das Kathodenaktivmaterial und der Elektrolyt räumlich dreidimensional aufgelöst werden, bedarf es einer Theorie, die nicht auf einem Homogenisierungsansatz beruht und sich zudem strikt aus physikalischen Theorien ableiten lässt. Aus diesem Grund wird das von Latz und Zausch [54, 55] entwickelte thermodynamisch konsistente Modell zur Beschreibung der Transportprozesse angewendet sowie die Butler-Volmer-Kinetik zur Beschreibung der elektrochemischen Reaktionskinetik herangezogen. Auf diese Weise können Inhomogenitäten im Sekundärpartikel abgebildet werden, die auf die anisotrope Diffusion im Aktivmaterial zurückzuführen sind. Da in der vorliegenden Arbeit nur einzelne Sekundärpartikel und dementsprechend nur sehr kleine Volumina betrachtet werden, wird ein isothermer Ansatz verfolgt. Die resultierenden Modellgleichungen ähneln schließlich denen des P2D Modells, wobei statt der homogenisierten Eigenschaften diejenigen des Vollmaterials verwendet werden. Außerdem wird bei der Berechnung des Überpotentials für die Butler-Volmer-Gleichung das elektrochemische Potential des Elektrolyten anstelle des elektrischen Potentials verwendet, sofern das Überpotential – wie üblich – durch die Leerlaufspannung des Elektrodenmaterials relativ zu einer Lithium-Metall-Elektrode ausgedrückt wird.

Im Folgenden werden die wesentlichen Modellgleichungen für ein Lithium-Ionen-System mit einem binären Lithiumsalz (d.h. $z_+ = z_- = 1$) im Elektrolyten sowie die Randbedingungen an den Phasengrenzen dargestellt. Für eine ausführliche, thermo-

dynamisch konsistente Herleitung der Transportgleichungen wird auf entsprechende Publikationen [54, 55] verwiesen.

Transportgleichungen

Ausgehend von der Massenerhaltung

$$\partial_t c = -\vec{\nabla} \cdot \vec{N} \tag{4.1}$$

mit der Konzentration c und dem Teilchenfluss $\vec{N}$ ergibt sich im binären Elektrolyten unter Annahme der Ladungsneutralität für Bereiche, die größer sind als einige Nanometer, die Modellgleichung

$$\partial_t c_e = -\vec{\nabla} \cdot \vec{N}_+ \tag{4.2a}$$

$$= \vec{\nabla} \cdot (D_e \vec{\nabla} c_e) - \vec{\nabla} \cdot \left(\frac{t_+}{z_+ F} \vec{j} \right) \tag{4.2b}$$

für die Lithium-Ionen-Konzentration c_e. Der Lithium-Ionen-Fluss N_+ resultiert aus der Summe eines Diffusions- und eines Migrationsanteils, während der konvektive Anteil in Lithium-Ionen-Batterien vernachlässigt werden kann. Dabei stellen D_e, t_+, z_+ und F den Diffusionskoeffizient im Elektrolyten, die Überführungszahl der Lithiumionen im Elektrolyten, die Ladungszahl des Lithiumions beziehungsweise die Faraday-Konstante sowie $\vec{j}$ den Stromfluss dar. Ladungsneutralität kann angenommen werden, da im binären Elektrolyten für ausreichend große Bereiche davon auszugehen ist, dass die Konzentration der Anionen gleich derjenigen der Kationen ist.

Im Aktivmaterial wird die Ladungsneutralität durch die hohe Mobilität der Elektronen gewährleistet, die zudem in guter Näherung ausschließlich den Ladungstransport bewirken. Dementsprechend kann neben der Konvektion auch der Migrationsanteil bei der Massenerhaltung der Lithiumionen im Aktivmaterial vernachlässigt werden, sodass

$$\partial_t c_s = -\vec{\nabla} \cdot \vec{N}_+ \tag{4.3a}$$

$$= \vec{\nabla} \cdot (D_s \vec{\nabla} c_s) \tag{4.3b}$$

für die Lithiumkonzentration c_s mit dem Diffusionstensor D_s für das Aktivmaterial resultiert.

Grundsätzlich können die Materialparameter D_e und D_s in den Gleichungen (4.2b) bzw. (4.3b) durch Matrizen dargestellt werden und richtungsabhängige Diffusionseigenschaften des Materials abbilden. Wegen des isotropen Charakters des Elektrolyten wird für D_e gewöhnlich ein skalarer Wert angenommen. In den meisten Lithium-Ionen-Batterie Modellen wird zudem auch für D_s ein Skalar zur Beschreibung des Diffusionsprozesses verwendet – insbesondere auch im P2D Modell, da dort die Massenerhaltung im Aktivmaterial nur in der radialen Koordinate betrachtet wird. Die Simulationen in der vorliegenden Arbeit unterscheiden sich von den meisten publizierten Arbeiten insbesondere darin, dass für D_s ein 3×3 Tensor verwendet wird, der die Diffusionsgeschwindigkeiten im Kristallgitter widerspiegelt.

Allgemein beschreibt die Ladungserhaltung

$$\partial_t \rho_{\mathrm{el}} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j} \ , \tag{4.4}$$

wie die Divergenz des elektrischen Stroms $\vec{j}$ zu einer zeitlichen Änderung der Ladungsträgerkonzentration ρ_{el} führt. Aufgrund der Ladungsneutralität, der im Elektrolyten und im Aktivmaterial zwar unterschiedliche Phänomene zugrunde liegen, gilt in einer Lithium-Ionen-Batterie

$$\partial_t \rho_{\mathrm{el}} = 0 \ .$$

Dementsprechend resultiert für den Elektrolyten die Modellgleichung

$$\begin{aligned} 0 &= -\vec{\nabla} \cdot \vec{j} && \text{(4.5a)} \\ &= -\vec{\nabla} \cdot (\kappa \vec{\nabla} \phi_{\mathrm{e}}) - \vec{\nabla} \cdot \left(\kappa \frac{t_+}{z_+ F} \vec{\nabla} \mu \right) && \text{(4.5b)} \\ &= -\vec{\nabla} \cdot (\kappa \vec{\nabla} \varphi_{\mathrm{e}}) - \vec{\nabla} \cdot \left(\kappa \frac{t_+ - 1}{z_+ F} \left(\frac{\partial \mu}{\partial c_{\mathrm{e}}} \right) \vec{\nabla} c_{\mathrm{e}} \right) && \text{(4.5c)} \end{aligned}$$

mit der ionischen Leitfähigkeit κ, dem effektiven chemischen Potential μ und dem elektrochemischen Potential im Elektrolyten $\varphi_{\mathrm{e}} = \mu/(z_+ F) + \phi_{\mathrm{e}}$, wobei ϕ_{e} das elektrische Potential im Elektrolyten ist. Demzufolge sind die Gradienten im elektrischen und im chemischen Potential die treibenden Kräfte für den Ladungsträgerstrom.

Hinsichtlich des Stromflusses im Aktivmaterial kann der Beitrag der Lithiumionen vernachlässigt werden, da der Strom nahezu ausschließlich von Elektronen getragen wird. Somit ergibt sich für das elektrische Potential im Aktivmaterial die Modellgleichung

$$\begin{aligned} 0 &= -\vec{\nabla} \cdot \vec{j} && \text{(4.6a)} \\ &= \vec{\nabla} \cdot (\sigma \vec{\nabla} \phi_{\mathrm{s}}) \ , && \text{(4.6b)} \end{aligned}$$

wobei σ die elektrische Leitfähigkeit des Aktivmaterials und ϕ_{s} das elektrische Potential bezeichnen. Die Gleichungen (4.2), (4.3), (4.5) und (4.6) bilden schließlich die zu lösenden Modellgleichungen, die die Transportprozesse in einer Lithium-Ionen-Batterie beschreiben.

Reaktionskinetik und resultierende Randbedingungen

Um einen Lithium-Ionen-Transfer zwischen dem Elektrolyten und dem Aktivmaterial zu modellieren, bedarf es einer mathematischen Beschreibung der Reaktionskinetik an der Grenzfläche zwischen den beiden Phasen. Typischerweise wird der Fluss über die Grenzfläche i_{se} durch die Butler-Volmer-Gleichung

$$\begin{aligned} i_{\mathrm{se}} &= i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_{\mathrm{a}} F}{RT} \eta_{\mathrm{s}} \right) - \exp\left(\frac{-\alpha_{\mathrm{c}} F}{RT} \eta_{\mathrm{s}} \right) \right] && \text{(4.7a)} \\ &= F (k_{\mathrm{c}})^{\alpha_{\mathrm{a}}} (k_{\mathrm{a}})^{\alpha_{\mathrm{c}}} (c_{\mathrm{s}}^{\max} - c_{\mathrm{s}})^{\alpha_{\mathrm{a}}} c_{\mathrm{s}}^{\alpha_{\mathrm{c}}} c_{\mathrm{e}}^{\alpha_{\mathrm{a}}} * \left[\exp\left(\frac{\alpha_{\mathrm{a}} F}{RT} \eta_{\mathrm{s}} \right) - \exp\left(\frac{-\alpha_{\mathrm{c}} F}{RT} \eta_{\mathrm{s}} \right) \right] && \text{(4.7b)} \end{aligned}$$

beschrieben, wobei das Überpotential η_s durch

$$\eta_s = \phi_s - \varphi_e - U_0 \tag{4.8}$$

gegeben ist. Dabei ist U_0 die Leerlaufspannung des Aktivmaterials relativ zu einer Lithium-Metall-Elektrode, k_c und k_a sind die kathodische bzw. anodische Reaktionsratenkonstante, α_c und α_a bezeichnen den kathodischen bzw. anodischen Transferkoeffizienten, c_s^{max} ist die maximale Lithiumkonzentration im Aktivmaterial, R die universelle Gaskonstante und T die Temperatur. Gemäß der Butler-Volmer-Gleichung ergibt sich der netto Ladungstransfer durch die Summe der Hin- und der Rückreaktion an der jeweiligen Elektrode. Die Bezeichnungen *kathodisch* und *anodisch* beziehen sich dabei nicht auf die Elektrodenbezeichnungen der Lithium-Ionen-Batterie, sondern auf die im dynamischen Gleichgewicht stehende Reduktions- und Oxidationsreaktion an den jeweiligen Elektroden. Die Verschiebung des dynamischen Gleichgewichts wird dabei durch die Überspannung quantifiziert.

Ausgehend von der Butler-Volmer-Gleichung und unter Vernachlässigung von Nebenreaktionen, ergeben sich für die Grenzflächen zwischen dem Elektrolyten und dem Aktivmaterial die Randbedingungen

$$\vec{j}_s \cdot \vec{n} = i_{se} \tag{4.9}$$

$$\vec{j}_e \cdot \vec{n} = i_{se} \tag{4.10}$$

$$\vec{N}_{+,s} \cdot \vec{n} = \frac{i_{se}}{z_+ F} \tag{4.11}$$

$$\vec{N}_{+,e} \cdot \vec{n} = \frac{i_{se}}{z_+ F} \tag{4.12}$$

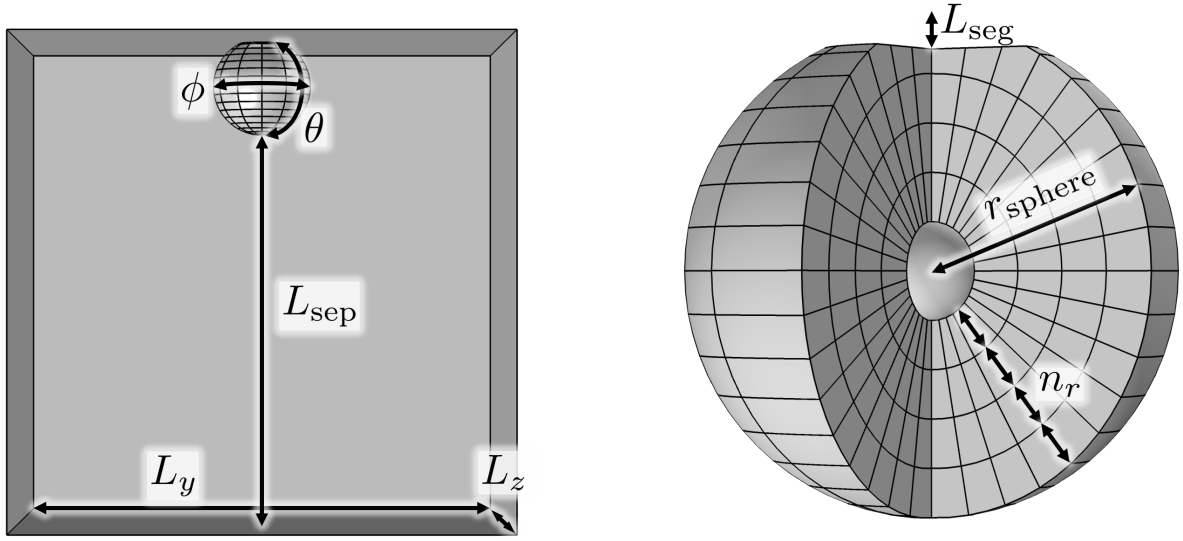
für den Ladungs- und Lithium-Ionen-Transfer, wobei die Flächennormale $\vec{n}$ von der festen in die flüssige Phase zeigt.

4.1.2 Anwendung des Modells auf einzelne Sekundärpartikel

Geometrie

Um das Modell auf ein Sekundärpartikel anzuwenden, wird eine dreidimensionale Geometrie erzeugt, bei der die Primärpartikel eines einzelnen Sekundärpartikels aufgelöst sind und der Aufbau analog zu einer Halbzelle gestaltet ist. Die Halbzellenanordnung ist exemplarisch in der Abbildung 4.1(a) dargestellt, wobei das NMC Sekundärpartikel durch eine segmentierte Sphäre realisiert und die Lithiumanode durch die etwas dunklere, dem Sekundärpartikel gegenüberliegende Fläche dargestellt ist. Die Lithiumanode stellt ein Lithium-Reservoir dar, an dessen Grenzfläche mit dem Elektrolyten Lithiumionen entsprechend der Butler-Volmer-Kinetik (4.7a) oxidiert oder reduziert werden. Die Segmentierung des NMC Sekundärpartikels ist in der Detailabbildung 4.1(b) visualisiert, wobei einige Segemente, die die Primärpartikel repräsentieren, nicht dargestellt sind, damit die Struktur im Innern der Sphäre erkennbar ist. Im Sekundärpartikel gelten die Modellgleichungen (4.3) und (4.6) für das Aktivmaterial. An der Oberfläche des Sekundärpartikels folgt die Reaktionskinetik der Butler-Volmer-Gleichung (4.7b),

wonach die Amplitude des Flusses von der Konzentration der Lithiumionen im Aktivmaterial und im Elektrolyten abhängt. So verringert sich der Fluss beim Entladevorgang beispielsweise auf null, wenn der Elektrolyt verarmt ist und keine im Elektrolyten gelösten Lithiumionen an der Grenzfläche vorliegen oder wenn das Aktivmaterial an der Grenzfläche bereits seine maximale theoretische Lithiumkonzentration erreicht hat. Der verbleibende Bereich zwischen der Lithiumanode und der NMC Kathode in der Abbildung 4.1(a) stellt den Elektrolyten dar. In ihm gelten die Transportgleichungen (4.2) und (4.5) für die flüssige Phase.



(a) Geometrie der Halbzellenanordnung **(b)** Zoom von der segmentierten Sphäre

Abbildung 4.1: Geometrie des Simulationsmodells, nach Wegener et al. [119]. In (a) ist die Halbzellenanordnung dargestellt, bei der ein einzelnes, sphärisches NMC Sekundärpartikel die Kathode darstellt und die Lithiumanode durch die gegenüberliegende, leicht dunkler eingefärbte Fläche realisiert wird. Die Modellgleichungen für den Elektrolyten gelten im verbleibenden Volumen. In (b) ist eine Detaildarstellung vom Sekundärpartikel visualisiert, wobei einige Segmente ausgeblendet sind, damit das Innere der Sphäre erkennbar ist.

Um den Einfluss der polykristallinen Struktur der Sekundärpartikel zu untersuchen, ist in dem simulierten Modell die Sphäre, die das Sekundärpartikel widerspiegelt, in viele Segmente unterteilt. Diese Segmente ergeben sich aus äquidistante Unterteilungen der Kugelkoordinaten r, θ und ϕ und repräsentieren einkristalline Primärpartikel. In der Abbildung 4.1(b) werden die Kugelkoordinaten mit ihrem Ursprung im Zentrum des Sekundärpartikels beispielsweise in 5, 18 bzw. 12 Intervalle unterteilt, wobei der innerste Bereich nicht hinsichtlich θ und ϕ segmentiert wird, um zu kleine Segmente und numerische Problem zu vermeiden. Insgesamt baut sich das Sekundärpartikel somit aus einer kleinen Sphäre im Zentrum und $n_r = 5 - 1 = 4$ Kugelschalen auf, die jeweils in $n_\theta \cdot n_\phi = 18 \cdot 12 = 216$ Segmente unterteilt sind. Mit 865 Segmenten ergibt sich ein numerisch gut lösbares geometrisches Modell, das die polykristalline Struktur

der NMC Sekundärpartikel widerspiegelt. Anhand der SEM- und EBSD-Aufnahmen sowie der morphologischen Kennzahlen aus dem Abschnitt 3.4.1 kann grob abgeschätzt werden, dass reale Sekundärpartikel aus etwa

$$\frac{V_{\mathrm{sp}}}{V_{\mathrm{pp}}} \approx \frac{4/3 \cdot \pi \cdot (10.0/2)^3\,\mu\mathrm{m}^3}{4/3 \cdot \pi \cdot 2.0 \cdot 1.0 \cdot 0.5 \cdot 0.5^3\,\mu\mathrm{m}^3} = 8\,000 \tag{4.13}$$

Primärpartikel zusammengesetzt sind, wobei V_{sp} und V_{pp} die abgeschätzten Volumina eines einzelnen sphärischen Sekundärpartikels bzw. eines einzelnen ellipsoiden Primärpartikels sind. Somit ist die Anzahl der simulierten Primärpartikel etwa eine Größenordnung kleiner als in realen polykristallinen Sekundärpartikeln. Dadurch wird die Rechenzeit bei den Simulationen wesentlich reduziert, und dennoch ist davon auszugehen, dass die modellierte Anzahl an Primärpartikeln ausreichend groß ist, um grundsätzliche Zusammenhänge zwischen der polykristallinen Struktur der Sekundärpartikel und ihrer elektrochemischen Performance zu identifizieren. Da in den SEM-Aufnahmen (vgl. Abb. 3.1) nur sehr kleine und wenige Poren zu erkennen sind, wird in dem geometrischen Modell außerdem angenommen, dass das sphärische Sekundärpartikel vollständig aus Aktivmaterial besteht. Diese Art der Segmentierung wurde im Rahmen einer vom Verfasser dieser Arbeit betreuten Masterarbeit entwickelt [159].

Zusätzliche Randbedingungen

Für die numerische Berechnung der Transportvorgänge bedarf es weiterer Randbedingungen, die die Betriebsbedingungen der Lithium-Ionen-Batterie darstellen beziehungsweise die Bedingungen auf den Rändern des geometrischen Modells festlegen. Da in der vorliegenden Arbeit der Fall einer galvanostatischen Entladung betrachtet wird, gilt an der Schnittfläche des Sekundärpartikels, die die elektrische Kontaktierung darstellt, die Bedingung

$$-\int_{A_{\mathrm{CC}}} \vec{j}_s \cdot \vec{n}\,\mathrm{d}A = -I_{\mathrm{applied}} \ , \tag{4.14}$$

wobei A_{CC} die elektrisch kontaktierte Fläche des Sekundärpartikels ist. An der Lithium-Referenzelektrode gilt dagegen die Randbedingung

$$\phi_{\mathrm{s}} = 0\,\mathrm{V} \ . \tag{4.15}$$

Um alle Oberflächen des Elektrolyten, die nicht im Kontakt mit einer Elektrode stehen, numerisch handhaben zu können, müssen für sie Randbedingungen definiert werden. Typischerweise werden periodische oder isolierende Randbedingungen angekommen. Da im vorliegenden Fall nur ein einzelnes Sekundärpartikel betrachtet wird und Wechselwirkungen mit benachbarten Partikeln vernachlässigt werden, werden in der vorliegenden Arbeit die isolierenden Randbedingungen

$$\vec{j}_{\mathrm{e}} \cdot \vec{n} = 0 \tag{4.16}$$

$$\vec{N}_{+,\mathrm{e}} \cdot \vec{n} = 0 \tag{4.17}$$

Tabelle 4.1: Materialparameter und Anfangsbedingungen für die Simulation des elektrochemischen Modells, aus Wegener et al. [119]

Elektrolyt	
κ/Sm^{-1}	0.98 [160]
$t^+/$-	0.4 [160]
$D_\mathrm{e}/\mathrm{m}^2\mathrm{s}^{-1}$	$2.72 \cdot 10^{-10}$ [160]
$(1+\partial \ln f_\mathrm{e}/\partial \ln c_\mathrm{e})/$-	2.191 [161]
$c_0/\mathrm{mol\ m}^{-3}$	1000 [160]
$\varphi_{\mathrm{e},0}/\mathrm{V}$	0
NMC111-Elektrode	
σ/Sm^{-1}	0.023 [162]
$d^\star/\mathrm{m}^2\mathrm{s}^{-1}$	$2 \cdot 10^{15}$ [94]
$i_{00}/\mathrm{m}^{2.5}\mathrm{mol}^{-0.5}\mathrm{s}^{-1}$	$5.06 \cdot 10^{-6}$ [53]
$c_\mathrm{s}^\mathrm{max}/\mathrm{mol\ m}^{-3}$	36224 [53]
$\alpha_\mathrm{a}/$-	0.5 [50]
$\alpha_\mathrm{c}/$-	0.5 [50]
U_0/V	siehe [53]
x_0 in $\mathrm{Li}_x[\mathrm{Ni}_{1/3}\mathrm{Mn}_{1/3}\mathrm{Co}_{1/3}]\mathrm{O}_2/$-	0.2
Li-Referenzelektrode	
i_0/Am^{-2}	10 [163]
$\alpha_\mathrm{a}/$-	0.5
$\alpha_\mathrm{c}/$-	0.5
U_0/V	0
$\phi_\mathrm{s}/\mathrm{V}$	0

für die entsprechenden Ränder des Elektrolyten angenommen. Außerdem können keine Lithiumionen über den Stromableiter A_CC fließen, sodass für die entsprechende Oberfläche des Aktivmaterials

$$\vec{N}_{+,\mathrm{s}} \cdot \vec{n} = 0 \tag{4.18}$$

gilt.

Parametrisierung inklusive Diffusionstensor

Schließlich müssen noch die Modellparameter definiert werden, um die Transportprozesse berechnen zu können. Aufgrund des weit verbreiteten Einsatzes sowie validierter Datensätze wird in vorliegenden Arbeit in Ethylencarbonat (EC) und Dimethylcarbonat (DMC) gelöstes LiPF_6 Salz als Elektrolyt sowie NMC111 als Kathodenaktivmaterial simuliert. Die entsprechenden Materialparameter zusammen mit denen der Lithium-Referenzelektrode sowie die Anfangsbedingungen sind in der Tabelle 4.1 aufgelistet.

Wie oben ausgeführt, wird in dieser Arbeit der Diffusionstensor in der Gleichung (4.3b) als anisotrop behandelt, sodass die Geschwindigkeit des Diffusionsprozesses in-

nerhalb des Aktivmaterials richtungsabhängig ist. Aufgrund der atomaren Schichtstruktur des NMC findet der Diffusionsprozess überwiegend in den a-b-Ebenen statt, während der Lithiumtransport in c-Richtung sehr unwahrscheinlich ist. Dementsprechend wird für das NMC ein Diffusionstensor gemäß

$$D_\mathrm{s} = \begin{pmatrix} d_{\mathrm{s},11} & 0 & 0 \\ 0 & d_{\mathrm{s},11} & 0 \\ 0 & 0 & d_{\mathrm{s},33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 10^{-2} \end{pmatrix} d^\star \tag{4.19}$$

für die Simulationen verwendet.

4.1.3 Implementierung kristallographischer Orientierungsverteilungen

Gemäß dem anisotropen Diffusionstensor in der Gleichung (4.19) ist der Diffusionsprozess richtungsabhängig relativ zur kristallographischen Orientierung der Primärpartikel. Diese kristallographische Orientierung wird in dem Modell durch das jeweilige lokale Koordinatensystem eines Segments festgelegt. Dabei entsprechen die $\vec{e}_1^{\,\mathrm{l}}$, $\vec{e}_2^{\,\mathrm{l}}$ und $\vec{e}_3^{\,\mathrm{l}}$ Koordinaten des kartesischen lokalen Koordinatensystems den [1 0 0], [1 2 0] bzw. [0 0 1] Richtungen im NMC Kristall. Dementsprechend spiegelt der Diffusionstensor (4.19) eine hohe Diffusionsrate innerhalb der a-b-Ebenen des Kristalls und geringe Diffusionswahrscheinlichkeiten in c-Richtung wider.

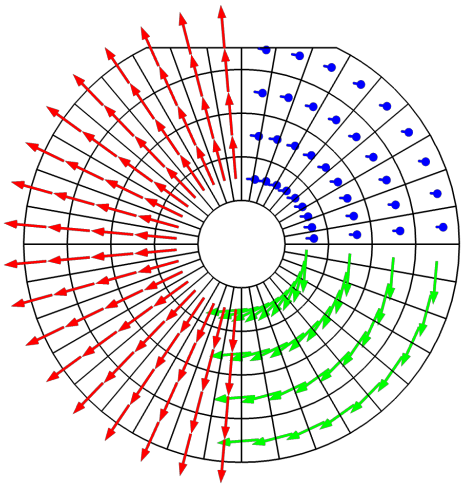
Um eine bestimmte kristallographische Orientierungsverteilung im Modell zu realisieren, bedarf es einer entsprechenden Orientierungsverteilung der lokalen Koordinatensysteme der Segmente, die einkristalline Primärpartikel repräsentieren. Jedem Segment kann eine individuelle lokale Orientierung zugewiesen werden, die innerhalb eines Segments konstant bleibt. In der vorliegenden Arbeit werden die vier Fälle radialer, tangentialer, EBSD-basierter und zufälliger Orientierungsverteilungen betrachtet. Beispiele für diese Verteilungen sind in der Abbildung 4.2 dargestellt. Um die Graphiken übersichtlich zu gestalten, ist in jedem Segment immer nur ein Basisvektor des lokalen kartesischen Koordinatensystems visualisiert, wobei die roten, grünen und blauen Vektoren die lokalen Basisvektoren $\vec{e}_1^{\,\mathrm{l}}$, $\vec{e}_2^{\,\mathrm{l}}$ bzw. $\vec{e}_3^{\,\mathrm{l}}$ darstellen. Ergänzend wird darauf hingewiesen, dass die Termini *radial* bzw. *tangential ausgerichtete a-b-Ebenen* zusätzlich im Abschnitt 3.3.3 erläutert werden.

Bevor genau beschrieben wird, wie die jeweiligen Orientierungsverteilungen durch Rotationen realisiert werden, bedarf es zweier grundsätzlicher Hinweise. Zum einen wird in der vorliegenden Arbeit die Rotationsmatrix $\boldsymbol{R}$ für die jeweiligen Fälle gemäß

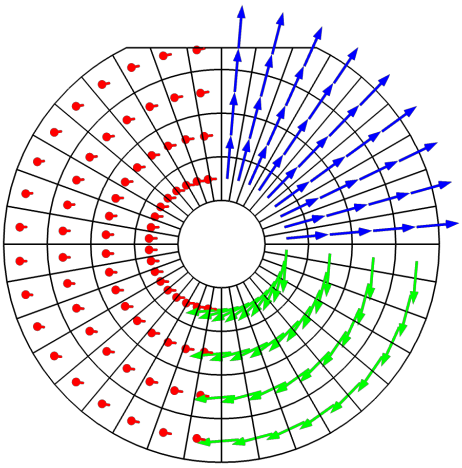
$$\vec{e}_\mathrm{i}^{\,\mathrm{l}} = \boldsymbol{R}\vec{e}_\mathrm{i}^{\,\mathrm{g}} \tag{4.20}$$

so definiert, dass sie die Basisvektoren des globalen Koordinatensystems $\vec{e}_\mathrm{i}^{\,\mathrm{g}}$ $(i = 1,2,3)$ in die rotierten, lokalen Basisvektoren $\vec{e}_\mathrm{i}^{\,\mathrm{l}}$ $(i = 1,2,3)$ überführt. Für die vier betrachteten Fälle nimmt die Rotationsmatrix $\boldsymbol{R}$ entsprechend unterschiedliche Formen an.

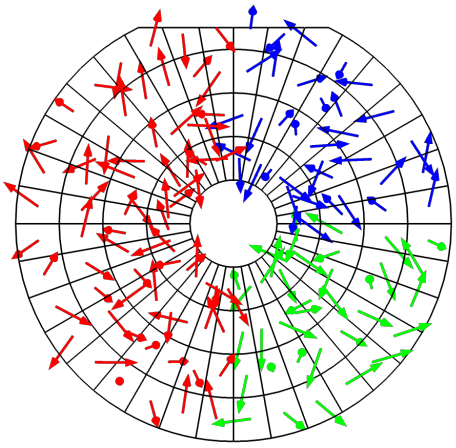
Zum anderen wird vorab betrachtet, wie sich eine Rotationsmatrix als Matrixmultiplikation von Matrizen in unterschiedlichen Basen darstellen lässt. Sei $n \in \mathbb{N}$ und seien $\boldsymbol{R}_\mathrm{i}$ mit $i = 1,2,\ldots,n$ Rotationsmatrizen, wobei der Index i die Sequenz der Rotationen widerspiegelt. Ferner sei die Matrix $\boldsymbol{R}_2^1 = \boldsymbol{R}_1\boldsymbol{R}_2(\boldsymbol{R}_1)^{-1}$ das Ergebnis eines Basiswechsels



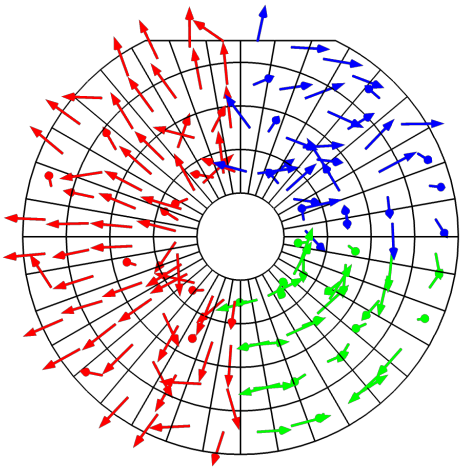
(a) Radialer Fall



(b) Tangentialer Fall



(c) Zufälliger Fall



(d) EBSD-basierter Fall

Abbildung 4.2: Darstellung der lokalen, kartesischen Basisvektoren in der Schnittebene durch das Partikelzentrum für vier kristallographischen Orientierungsverteilungen. Für den zufälligen und EBSD-basierten Fall ist jeweils eine Realisierung der entsprechenden Verteilungsfunktion visualisiert. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist in jedem Segment nur ein Basisvektor dargestellt, wobei der erste, zweite und dritte lokale Basisvektor in Rot, Grün bzw. Blau visualisiert ist, nach Wegener et al. [119].

der Matrix R_2 durch die Basiswechselmatrix R_1 und analog $R_3^{12} = R_2^1 R_3^1 (R_2^1)^{-1}$. Für die Gesamtrotationsmatrix R gilt ohne Beschränkung der Allgemeinheit für $n = 3$ sequenziell durchgeführte Rotationen

$$\begin{aligned} R =& R_3^{12} R_2^1 R_1 && \text{(4.21a)} \\ =& R_2^1 R_3^1 (R_2^1)^{-1} R_2^1 R_1 \\ =& R_2^1 R_3^1 R_1 \\ =& R_1 R_2 (R_1)^{-1} R_1 R_3 (R_1)^{-1} R_1 \\ =& R_1 R_2 R_3 \ , && \text{(4.21b)} \end{aligned}$$

wobei die Relation (4.21a) offensichtlich die sequenzielle Ausführung der Rotationen in der jeweiligen transformierten Basis darstellt. Die Gleichheit (4.21b) zeigt, dass dieselbe Rotationsmatrix R durch die sequenziell gegenläufige Anwendung der entsprechenden Rotationsmatrizen in der unrotierten, globalen Basis resultiert. Die Relation (4.21) wird im Folgenden angewendet, um die Rotationsmatrizen für drei der vier Fälle zu berechnen.

Radialer Fall

Durch die Rotationsmatrix

$$R_{\text{spherical}}(\theta, \phi) = \begin{pmatrix} \sin\theta\cos\phi & \cos\theta\cos\phi & -\sin\phi \\ \sin\theta\sin\phi & \cos\theta\sin\phi & \cos\phi \\ \cos\theta & -\sin\theta & 0 \end{pmatrix} \tag{4.22}$$

transformiert das globale Koordinatensystem in ein rechtshändiges kartesisches Koordinatensystem, dessen Basisvektoren entsprechend der Kugelkoordinaten r, θ und ϕ die radiale, meridionale bzw. azimutale Richtung darstellen. Wie in der Abbildung 4.3 im zweiten Schritt veranschaulicht, bildet die Rotationsmatrix $R_{\text{spherical}}$ die globalen Basisvektoren $\vec{e}_1^{\,g}$, $\vec{e}_2^{\,g}$ und $\vec{e}_3^{\,g}$ auf die lokalen Basisvektoren $\vec{e}_r$, $\vec{e}_\theta$ bzw. $\vec{e}_\phi$ ab. Der radiale Fall im Sinne der vorliegenden Arbeit bedeutet, dass innerhalb des Sekundärpartikels die radiale Richtung in den Ebenen schneller Diffusion liegt. Dem Diffusionstensor (4.19) entsprechend sind dies die Ebenen, die durch den ersten und zweiten lokalen Basisvektor aufgespannt werden. Aufgrund der Definition des Basisvektors $\vec{e}_r$ ist offensichtlich, dass das entsprechend $R_{\text{spherical}}$ transformierte lokale Koordinatensystem den radialen Fall widerspiegelt. Somit wird der radiale Fall konstruiert, indem für jedes Segment j mit seinem Schwerpunkt in (r_j, θ_j, ϕ_j) das lokale Koordinatensystem durch die Transformation

$$R_{\text{radial},j} = R_{\text{spherical}}(\theta_j, \phi_j) \tag{4.23}$$

generiert wird. Dies ist exemplarisch für ein Segment in der Abbildung 4.3 im zweiten Schritt visualisiert.

Tangentialer Fall

Vor dem Hintergrund der Relation 4.21 wird der tangentiale Fall durch die Rotationsmatrix

$$R_{\text{tangential},j} = R_{\text{spherical}}(\theta_j, \phi_j) R_y(\pi/2) \tag{4.24}$$

für jedes Segment j realisiert, wobei

$$R_y(\alpha) = \begin{pmatrix} \cos\alpha & 0 & \sin\alpha \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin\alpha & 0 & \cos\alpha \end{pmatrix} \tag{4.25}$$

eine Rotation um den zweiten Basisvektor um den Winkel α darstellt. Die sequenzielle Ausführung der beiden Rotationen ist in der Abbildung 4.3 visualisiert, wobei die Rotation um den lokalen, bereits gedrehten zweiten Basisvektor für einen beliebigen Winkel $\Delta\alpha_j$ veranschaulicht ist.

EBSD-Fall

Um die EBSD-Statistik gemäß der Gleichung (3.6) aus dem experimentellen Teil der vorliegenden Arbeit abzubilden, wird zunächst analog zum tangentialen Fall vorgegangen. Dabei wird jedoch statt der Rotation $R_y(\pi/2)$ für ein Segment j die Rotation $R_y(\Delta\alpha_j)$ durchgeführt, wobei die Wahrscheinlichkeitsverteilung der $\Delta\alpha_j$ derjenigen aus (3.6) entspricht. Anschließend wird gemäß der Rotationsmatrix

$$R_{\text{cone},j}(\beta) = \begin{pmatrix} e_{r_j,1}^2(1-\cos\beta)+\cos\beta & e_{r_j,1}e_{r_j,2}(1-\cos\beta)-e_{r_j,3}\sin\beta & e_{r_j,1}e_{r_j,3}(1-\cos\beta)+e_{r_j,2}\sin\beta \\ e_{r_j,2}e_{r_j,1}(1-\cos\beta)+e_{r_j,3}\sin\beta & e_{r_j,2}^2(1-\cos\beta)+\cos\beta & e_{r_j,2}e_{r_j,3}(1-\cos\beta)-e_{r_j,1}\sin\beta \\ e_{r_j,3}e_{r_j,1}(1-\cos\beta)-e_{r_j,2}\sin\beta & e_{r_j,3}e_{r_j,2}(1-\cos\beta)+e_{r_j,1}\sin\beta & e_{r_j,3}^2(1-\cos\beta)+\cos\beta \end{pmatrix} \tag{4.26}$$

eine Rotation um den radialen Einheitsvektor $\vec{e}_{r_j} = (e_{r_j,1}, e_{r_j,2}, e_{r_j,3})^T$ des jeweiligen Segments vorgenommen, wodurch die Basisvektoren kegelförmig rotiert werden. Da sich die Statistik (3.6) auf die a-b-Ebenen bezieht, liegt keine Wahrscheinlichkeitsverteilung für die Basisvektoren $\vec{a}$ und $\vec{b}$ des NMC Kristalls vor, sodass für $\beta \in [0, 2\pi)$ für jedes Segment j ein zufälliger Wert gewählt wird. Um die mittels EBSD gemessene Orientierungsverteilung der a-b-Ebene abzubilden, wird somit für jedes Segment j das lokale Koordinatensystem durch die Rotationsmatrix

$$R_{\text{EBSD},j} = R_{\text{spherical}}(\theta_j, \phi_j) R_y(\Delta\alpha_j) R_{\text{cone},j}(\beta_j) \tag{4.27}$$

generiert.

Zufälliger Fall

Um eine zufällige Orientierungsverteilung zu erzeugen, wird die Bunge-Rotationsmatrix

$$\begin{aligned} R_{z''x'z}(\varphi_1, \Phi, \varphi_2) &= R_z(\varphi_1) R_x(\Phi) R_z(\varphi_2) \\ &= \begin{pmatrix} \cos\varphi_1\cos\varphi_2 - \sin\varphi_1\sin\varphi_2\cos\Phi & \sin\varphi_1\cos\varphi_2 + \cos\varphi_1\sin\varphi_2\cos\Phi & \sin\varphi_2\sin\Phi \\ -\cos\varphi_1\sin\varphi_2 - \sin\varphi_1\cos\varphi_2\cos\Phi & -\sin\varphi_1\sin\varphi_2 + \cos\varphi_1\cos\varphi_2\cos\Phi & \cos\varphi_2\sin\Phi \\ \sin\varphi_1\sin\Phi & -\cos\varphi_1\sin\Phi & \cos\Phi \end{pmatrix} \end{aligned}$$

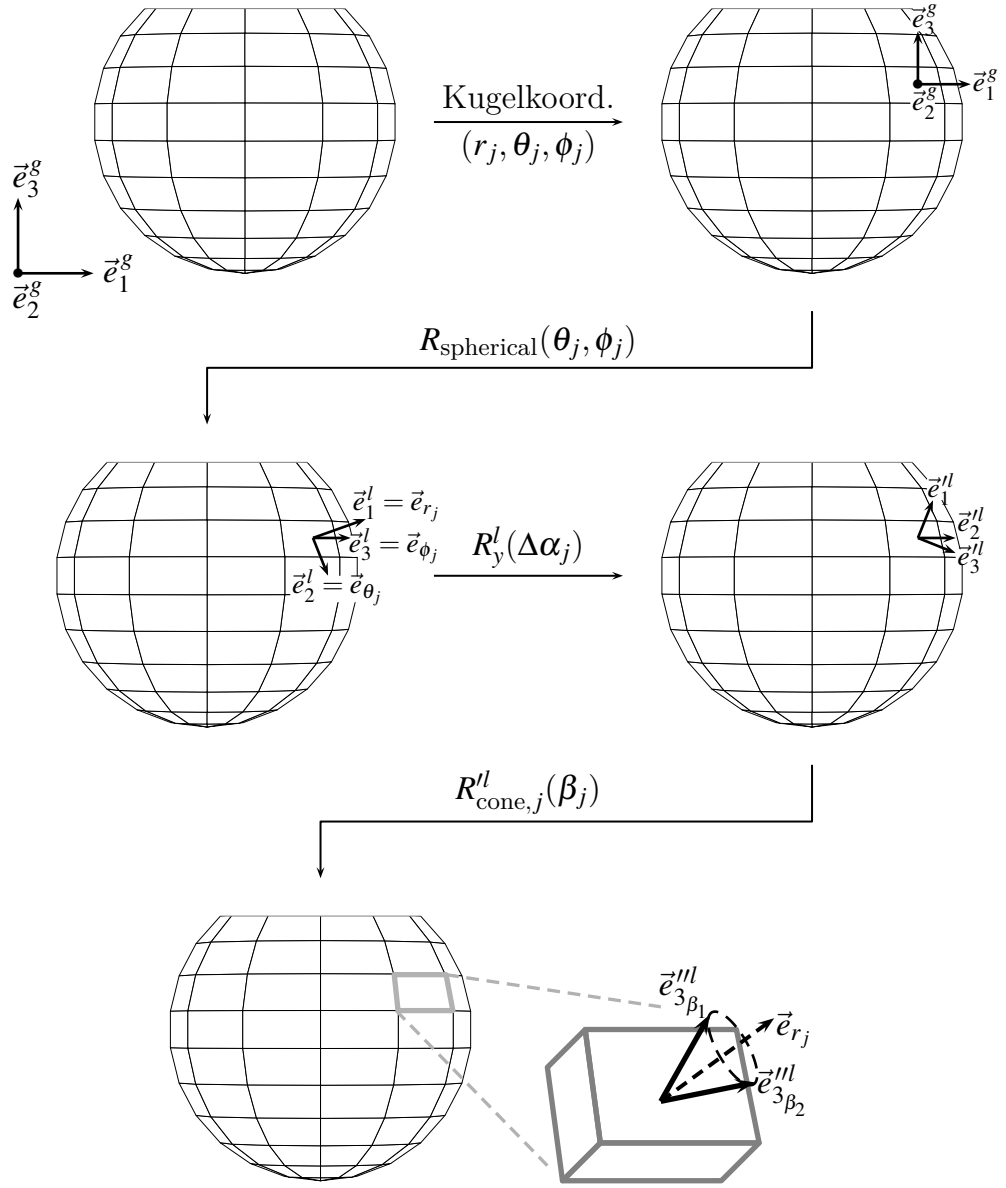


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung der Rotationen zur Realisierung der radialen, tangentialen und EBSD-basierten Orientierungsverteilung der lokalen Koordinatensysteme. Die *radiale* Verteilung ergibt sich durch das Anwenden der Rotationsmatrix $R_{\text{spherical}}(\theta_j,\phi_j)$ für alle Segmente j. Die *tangentiale* Ausrichtung aller lokalen Koordinatensysteme resultiert aus der sukzessiven Durchführung der Rotationen $R_{\text{spherical}}(\theta_j,\phi_j)$ und $R_y^l(\Delta\alpha_j)$, wobei die Matrix R_y^l in der lokalen Basis $\{\vec{e}_i^{\,l}\}_{i=1}^3$ formuliert und $\Delta\alpha_j = \pi/2\ \forall j$ ist. Die Abbildung der *EBSD-Statistik* wird durch die Abfolge der Rotationen $R_{\text{spherical}}(\theta_j,\phi_j)$, $R_y^l(\Delta\alpha_j)$ und $R_{\text{cone}}^{\prime l}(\beta_j)$ umgesetzt, wobei $R_{\text{cone}}^{\prime l}$ in der lokalen Basis $\{\vec{e}_i^{\,\prime l}\}_{i=1}^3$ ausgedrückt und β_j eine zufällige Zahl in $[0,\, 2\pi)$ ist. Die beiden Vektoren $\vec{e}_{3_{\beta_1}}^{\,\prime\prime l}$ und $\vec{e}_{3_{\beta_2}}^{\,\prime\prime l}$ stellen zwei mögliche Orientierungen des ersten Basisvektors nach der Rotation $R_{\text{cone}}^{\prime l}(\beta_j)$ mit zwei unterschiedlichen β_j dar. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die beiden weiteren Basisvektoren nach der Rotation $R_{\text{cone}}^{\prime l}(\beta_j)$ nicht eingezeichnet.

verwendet, die sich unter Anwendung der Relation (4.21) als Matrixmultiplikation der Rotationsmatrizen $R_z(\varphi_1)$, $R_x(\Phi)$ und $R_z(\varphi_2)$ um die globale z- und x-Achse ergibt. Um alle möglichen Rotationen darzustellen, gilt für die Winkel grundsätzlich

$$\varphi_1 \in [0, 2\pi) \ , \qquad \Phi \in [0, \pi) \ , \qquad \varphi_2 \in [0, 2\pi) \ ,$$

wodurch der Euler-Raum aufgespannt wird. Durch die Symmetrie des NMC111 Kristalls ist der Euler-Raum entartet, sodass sich Fundamentalzonen ergeben, die unter Berücksichtigung der Kristallsymmetrie jede physikalisch sinnvolle Rotation einmal beinhaltet. Außerdem muss berücksichtigt werden, dass die Wahrscheinlichkeitsdichte in der Fundamentalzone nicht konstant ist. Unter Angabe der Kristallsymmetrie können durch die Anwendung des `rotation.rand` Befehls der Matlab toolbox MTEX [144, 145] zufällige Bunge-Winkel für den NMC111 Kristall generiert werden. Auf diese Weise werden für jedes Segment j der Kristallsymmetrie entsprechend zufällige Winkel $\varphi_{1,j}$, Φ_j und $\varphi_{2,j}$ erzeugt, und das lokale Koordinatensystem kann mittels der Rotationsmatrix

$$R_{\text{random},j} = R_{z''x'z}(\varphi_{1,j}, \Phi_j, \varphi_{2,j}) \tag{4.28}$$

rotiert werden.

4.1.4 Finite-Elemente-Methode

In diesem Abschnitt wird die Methode der finiten Elemente dargestellt und erläutert, wie mit ihrer Hilfe numerisch Lösungen von partiellen Differentialgleichungen bestimmt werden können. Dazu werden die wesentlichen mathematischen Schritte zur Diskretisierung von Differentialgleichungen anhand der Modellgleichung 4.3 durchgeführt. Auf diese Weise wird ein grundlegendes Verständnis von der Methode entwickelt, um bei ihrer Anwendung in den folgenden Abschnitten die Lösungsfelder unter numerischen Gesichtspunkten einordnen zu können. Für eine mathematisch umfassende Beschreibung der Finite-Elemente-Methode (FEM) wird auf weiterführende Literatur von Braess [164] und Evans [165] verweisen sowie von Meister [166] hinsichtlich numerischer Lösungsverfahren.

Zugrunde liegende Idee

Die grundsätzliche Idee der Finite-Elemente-Methode besteht darin, eine partielle Differentialgleichung (PDE) zu diskretisieren und zu nähern, um sie anschließend mit numerischen Methoden lösen zu können. Dabei wird unter anderem die gesuchte Funktion u der PDE räumlich diskretisiert und als Summe von Ansatzfunktionen gemäß

$$u(x) \approx u_h(x) = \sum_i u_i w_i(x)$$

approximiert. Diese Herangehensweise ist in der Abbildung 4.4 für eine eindimensionale Funktion $u = u(x)$ skizziert. Die gesuchte Funktion u ist als gepunktete Linie eingezeichnet, während die Näherungslösung u_h als durchgezogene Linie dargestellt ist. Die

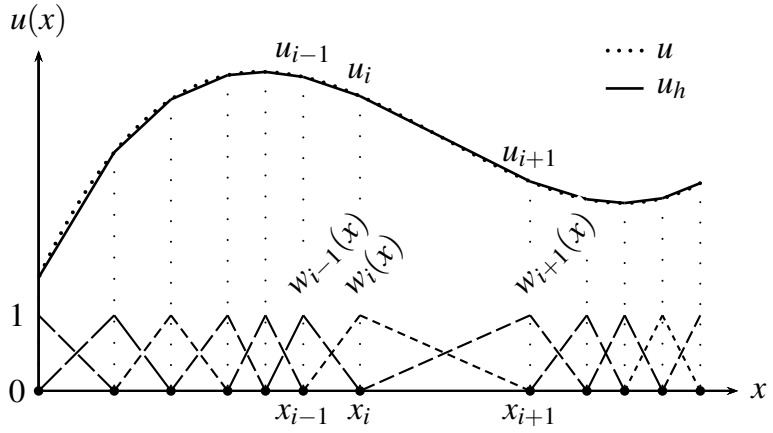


Abbildung 4.4: Skizze von der räumlichen Diskretisierung bei der FEM, nach [167]. Die Funktion u wird durch die Funktion u_h approximiert, wobei u_h eine Linearkombination der Ansatzfunktionen w_k mit den Koeffizienten u_k ist.

Funktion u_h ergibt sich als Summe der eingezeichneten linearen Ansatzfunktionen w_i, die jeweils mit einem Faktor u_i multipliziert werden. Die Ansatzfunktionen nehmen an genau einem Knoten den Wert 1 an und fallen linear bis zu den benachbarten Knoten auf 0. Die räumliche Diskretisierung der x-Koordinate ist in dem skizzierten Beispiel nicht äquidistant, sondern in Bereichen großer Änderung des Gradienten feiner aufgelöst. Die Möglichkeit, die räumliche Diskretisierung frei zu wählen und auch Basisfunktionen höherer Ordnungen zu nutzen, sind große Vorteile der FEM, um für das jeweilige Problem individuell gute Näherungslösungen zu berechnen.

Diskretisierung am Beispiel der Massenerhaltung

Starke Formulierung. Ausgehend von der Modellgleichung 4.3 zur Massenerhaltung, werden im Folgenden die grundsätzlichen Schritte zur mathematischen Diskretisierung der partiellen Differentialgleichung exemplarisch dargestellt. Dabei wird in diesem Abschnitt die Konzentration des Lithiums mit u bezeichnet. Gemäß der Massenerhaltung ergibt sich die zu lösende partielle Differentialgleichung

$$u_t(\vec{x},t) - \sum_{i,j=1}^{d} \frac{\partial}{\partial x_i}\left(D_{ij}\frac{\partial u(\vec{x},t)}{\partial x_j}\right) = f(\vec{x},t) \qquad (\vec{x},t) \in \Omega \times [0,T] \ , \tag{4.29}$$

wobei die natürliche Zahl d die Dimensionalität des zu lösenden Problems angibt. Ein entsprechendes Gebiet $\Omega \subset \mathbb{R}^d$ zusammen mit dem betrachteten Zeitraum $[0, T]$ liefert den Raum, auf dem die PDE definiert ist. Der d dimensionale Vektor $\vec{x}$ ist dabei ein Element des Raumes Ω. Die partielle Ableitung nach der Zeit t wird durch einen Index gemäß $u_t = \frac{\partial u}{\partial t}$ gekennzeichnet. Die partielle Differentialgleichung (4.29) gilt punktweise und wird als starke Form bezeichnet, da die Lösung $u = u(\vec{x},t)$ entsprechend

$$u(\vec{x},t) \in C(0,T;\{C^2(\Omega) \cap C^0(\bar{\Omega})\}) \qquad \text{und} \qquad u_t(\vec{x},t) \in C(0,T;C(\Omega))$$

(zweifach) stetig (differenzierbar) sein muss.

Allgemeingültig wird angenommen, dass mit

$$u(\vec{x},t) = g(\vec{x},t) \qquad (\vec{x},t) \in \Gamma_\mathrm{D} \times [0,T] \tag{4.30}$$

$$-\sum_{i,j=1}^{d} D_{ij} \frac{\partial u(\vec{x},t)}{\partial x_j} n_i(\vec{x}) = h(u,\vec{x},t) \qquad (\vec{x},t) \in \Gamma_\mathrm{N} \times [0,T] \tag{4.31}$$

sowohl Dirichlet als auch Neumann Randbedingungen auf dem Rand von Ω gegeben sein können, wobei $\partial\Omega = \Gamma_\mathrm{D} \cup \Gamma_\mathrm{N}$ und $\Gamma_\mathrm{D} \cap \Gamma_\mathrm{N} = \emptyset$ gilt. Die $n_i(\vec{x})$ sind die Komponenten des Normalvektors auf dem Rand $\vec{x} \in \Gamma_\mathrm{N}$, der für das elektrochemische Modell vom Aktivmaterial in den Elektrolyten zeigt.

Die Anfangsbedingungen werden durch die Gleichung

$$u(\vec{x},0) = u_0(\vec{x}) \qquad (\vec{x},t) \in \Omega \times \{0\} \tag{4.32}$$

beschrieben.

Schwache Formulierung. Ausgehend von der starken Form der PDE (4.29), wird die schwache Form hergeleitet, indem die Gleichung (4.29) mit einer Testfunktion $v \in C_0^\infty(\Omega)$ multipliziert und über das Gebiet Ω integriert wird. So ergibt sich

$$\int_\Omega u_t v \,\mathrm{d}\Omega - \int_\Omega \sum_{i,j=1}^{d} \frac{\partial}{\partial x_i}\left(D_{ij}\frac{\partial u}{\partial x_j}\right) v \,\mathrm{d}\Omega = \int_\Omega f v \,\mathrm{d}\Omega \ ,$$

wobei sich durch partielle Integration des zweiten Terms und anschließender Anwendung des Gaußschen Integralsatzes die Formen

$$\int_\Omega u_t v \,\mathrm{d}\Omega - \int_\Omega \sum_{i,j=1}^{d} \frac{\partial}{\partial x_i}\left(D_{ij}\frac{\partial u}{\partial x_j} v\right) \mathrm{d}\Omega + \int_\Omega \sum_{i,j=1}^{d} D_{ij}\frac{\partial u}{\partial x_j}\frac{\partial v}{\partial x_i} \mathrm{d}\Omega = \int_\Omega f v \,\mathrm{d}\Omega$$

$$\int_\Omega u_t v \,\mathrm{d}\Omega - \int_{\partial\Omega} \sum_{i,j=1}^{d} D_{ij}\frac{\partial u}{\partial x_i} v n_i \,\mathrm{d}\partial\Omega + \int_\Omega \sum_{i,j=1}^{d} D_{ij}\frac{\partial u}{\partial x_j}\frac{\partial v}{\partial x_i} \mathrm{d}\Omega = \int_\Omega f v \,\mathrm{d}\Omega$$

ergeben. Unter Verwendung der Randbedingungen (4.30) und (4.31) folgt

$$\int_\Omega u_t v \,\mathrm{d}\Omega + \int_{\Gamma_\mathrm{N}} h v \,\mathrm{d}\Gamma_\mathrm{N} + \int_\Omega \sum_{i,j=1}^{d} D_{ij}\frac{\partial u}{\partial x_j}\frac{\partial v}{\partial x_i} \mathrm{d}\Omega = \int_\Omega f v \,\mathrm{d}\Omega \qquad \forall v \in C_0^\infty(\Omega) \ , \tag{4.33}$$

da der Fluss über den Rand mit der Dirichlet Bedingung null ist. Während die starke Form (4.29) eine differentielle Darstellung ist, die in *allen Punkten* $\vec{x} \in \Omega$ erfüllt sein muss, handelt es sich bei der schwachen Form (4.33) um skalarwertige Funktionale, die für *alle Testfunktionen* $v \in C_0^\infty(\Omega)$ die Gleichung erfüllen müssen. Wird für die Testfunktionen einschränkend angenommen, dass sie Elemente des Hilbertraums $H^1(\Omega)$ sind, und werden nur Lebesgue integrierbare Funktionen mit

$$u(\vec{x},t) \in L_2(0,T;H^1(\Omega)) \qquad \text{und} \qquad u_t(\vec{x},t) \in L_2(0,T;H^{-1}(\Omega))$$

als Lösungen betrachtet, lassen sich die positive, symmetrische Bilinearform

$$a(u,v) := \int_{\Omega} \left(\sum_{i,j=1}^{d} D_{ij} \frac{\partial u}{\partial x_i} \frac{\partial v}{\partial x_i} \right) \mathrm{d}\Omega \tag{4.34}$$

und das lineare Funktional

$$\langle f,v \rangle := \int_{\Omega} fv \, \mathrm{d}\Omega \tag{4.35}$$

definieren. Mit ihnen und mithilfe des Charakterisierungssatzes und des Satzes von Lax-Milgram lässt sich zeigen, dass genau eine schwache Lösung $u \in H^1(\Omega)$ existiert, die die PDE (4.29) mit den Randbedingungen (4.30) und (4.31) für einen Zeitpunkt löst [164, 165]. In diesem Fall gilt für die schwache Lösung u

$$\langle u_t,v \rangle + \langle h,v \rangle + a(u,v) = \langle f,v \rangle \qquad \forall v \in C_0^{\infty}(\Omega) \ . \tag{4.36}$$

Räumliche Diskretisierung. Ausgehend von der schwachen Formulierung (4.36), erfolgt nun die endliche, räumliche Diskretisierung des Raumes Ω, um eine Näherungslösung u_h mittels der FEM zu erhalten. Dazu wird der Raum in endliche Elemente unterteilt, sodass N Knotenpunkte resultieren. Anschließend werden Ansatzfunktionen w_k so gewählt, dass sie die Relationen

$$\sum_{k=1}^{N} w_k(\vec{x}) = 1 \qquad \text{und} \qquad w_k(\vec{x}_j) = \delta_{kj}$$

erfüllen, wobei die $\vec{x}_j$ mit $j = 1,\ldots,N$ die N Knotenpunkte darstellen und δ_{kj} das Kronecker-Delta ist. Das bedeutet, dass die Ansatzfunktionen in jedem Punkt normiert sind und dass die k-te Ansatzfunktion im k-ten Knoten 1 und in allen weiteren Knoten 0 ist. Als endliche Basis stellen die $\{w_k\}_{k=1}^{N}$ somit eine approximierte Basis des Hilbertraums $H^1(\Omega)$ dar. Dementsprechend kann die Näherungslösung u_h für u als Linearkombination dieser Basis gemäß

$$u_h(\vec{x},t) = \sum_{k=1}^{N} u_k(t) w_k(\vec{x}) \tag{4.37}$$

dargestellt werden. Dies entspricht der skizzierten Idee in der Abbildung 4.4. Durch das Anwenden dieser Diskretisierung auf die schwache Form (4.36) resultiert

$$\left\langle \sum_{k=1}^{N} u_{k,t} w_k, w_j \right\rangle + \langle h, w_j \rangle + a\left(\sum_{k=1}^{N} u_k w_k, w_j \right) = \langle f, w_j \rangle \qquad \forall w_j \in \{w_k\}_{k=1}^{N} \ , \tag{4.38}$$

wobei die Galerkin Methode angewendet wurde. Das bedeutet, dass als Testfunktionen v die gleichen Basisfunktionen w_j verwendet werden wie für die Diskretisierung der Näherungslösung. Auf diese Weise erhält man ein Gleichungssystem mit N Gleichungen und N Unbekannten $u_k(t)$.

Zeitliche Diskretisierung. Da die unbekannten Koeffizienten $u_k(t)$ zeitabhängig sind, bedarf es für die numerische Lösung des Gleichungssystems einer zeitlichen Diskretisierung. Dazu wird im Folgenden das implizite Euler-Verfahren (engl. *backward Euler method*) angewendet. Für eine gewöhnliche Differentialgleichung entspricht dies einer Näherung gemäß

$$u^{n+1} - u^n = \int_{t_n}^{t_{n+1}} u_t dt = \int_{t_n}^{t_{n+1}} f(u,t)dt \approx f(u^{n+1}, t_{n+1})\Delta t$$

mit $u^{n+1} = u(t_{n+1})$. Auf diese Weise resultiert eine zeitunabhängige Differentialgleichung, bei der die Lösung u^{n+1} von der vorherigen Lösung u^n abhängt. Deshalb wird diese Methode auch *implizites* Euler-Verfahren genannt. Angewendet auf die Gleichung (4.38), resultiert

$$\sum_{k=1}^{N} \frac{u_k^{n+1} - u_k^n}{\Delta t} \langle w_k, w_j \rangle + \langle h, w_j \rangle + a\left(\sum_{k=1}^{N} u_k^{n+1} w_k, w_j\right) = \langle f, w_j \rangle \quad \forall w_j \in \{w_k\}_{k=1}^N \quad (4.39)$$

für die Massenerhaltung des Lithiums. Mit der Matrix

$$M_{kj} = \frac{-u_k^n}{\Delta t} \langle w_k, w_j \rangle + a(w_k, w_j) \qquad \text{mit } k,j = 1,\ldots,N$$

und dem N dimensionalen Vektor

$$\vec{v}_j = \langle f, w_j \rangle - \langle h, w_j \rangle \qquad \text{mit } j = 1,\ldots,N$$

lässt sich die Gleichung (4.39) in der Matrizenschreibweise

$$M\vec{u} = \vec{v} \quad (4.40)$$

darstellen, wobei $\vec{u}$ der Vektor aller Koeffizienten $u_k(t)$ zum Zeitpunkt t_{n+1} ist. Um die Dirichlet Randbedingungen (4.30) zu berücksichtigen, wird die Matrix so angepasst, dass gemäß

$$M_{kj} = \delta_{kj} \qquad \text{mit } k \in \{1,\ldots,N \mid x_k \in \Gamma_D\} \wedge j = 1,\ldots,N$$

der Eintrag auf der Hauptdiagonalen 1 und alle anderen Einträge der k-ten Reihe 0 sind und dass die k-te Komponente des Vektors $\vec{v}$ gemäß

$$v_k = g(x_k,t) \qquad \text{mit } k \in \{1,\ldots,N \mid x_k \in \Gamma_D\}$$

für alle Zeitpunkte $0 < t < T$ den Wert der Dirichlet Randbedingung auf dem k-ten Knotenpunkt x_k annimmt. Um sukzessive den Koeffizientenvektor $\vec{u}$ für alle gewählten Zeitpunkte implizit zu berechnen, werden die initialen Werte der Koeffizienten anhand der Anfangsbedingung (4.32) festgelegt.

Umsetzung in COMSOL Multiphysics®. Nachdem die Modellgleichung (4.29) unter Berücksichtigung der Randbedingungen vollständig diskretisiert und in eine algebraische Form überführt wurde, bedarf es numerischer Methoden, um ausgehend von der Gleichung (4.40), die diskretisierten Koeffizienten $u_k(t)$ zu berechnen. In der vorliegenden Arbeit wird für die Anwendung der Finiten-Elemente-Methode auf das elektrochemische Modell die kommerzielle FEM-Software COMSOL Multiphysics® in der Version 5.5 verwendet [168]. Die in diesem Abschnitt beschriebenen Schritte zur Diskretisierung sowie die numerischen Berechnungen werden mit Hilfe dieser Software durchgeführt. Da es sich bei dem elektrochemischen Modell um gekoppelte, nichtlineare Modellgleichungen handelt, wird in COMSOL Multiphysics® das Newton-Verfahren zur numerischen Lösung der Gleichung (4.40) verwendet. Details zu diesem Verfahren sind unter anderem in [164, 169] zu finden.

Um darzulegen, wie in COMSOL Multiphysics® die FEM umgesetzt wird, werden abschließend wesentliche Einstellungen in der Software benannt. Als Basisfunktionen werden Lagrange Polynome gewählt. Für die abhängigen Variablen $c_\mathrm{e}, \varphi_\mathrm{e}$ und ϕ_s sind sie vom Grad zwei, während sie für c_s linear sind. Für die zeitliche Diskretisierung wird das *backwards differentiation formula* (BDF) Verfahren mit einer adaptiv gewählten Integrationsordnung von 1 oder 2 verwendet [170], das bei einem Grad von 1 dem hier zuvor dargestellten Euler-Verfahren entspricht. Der Abstand der Zeitschritte wird für jeden Zeitschritt individuell und automatisch vom Löser festgelegt. Für die Lösung eines Zeitschrittes wird das Newton-Verfahren für das voll gekoppelte, nichtlineare Gleichungssystem herangezogen [170], wobei das direkte, iterative GMRES-Verfahren (engl. *generalized minimal residual*) angewendet wird, um die Gleichungssysteme mit regulären Matrizen zu lösen [166].

Darstellungen des FEM-Modells und resultierender Simulationsergebnisse, wie etwa FEM-Netze oder Visualisierungen von Konzentrationsfeldern, wurden in der vorliegenden Arbeit mit COMSOL Multiphysics® [168] erstellt.

4.2 Netzstudie

Bei der in diesem Kapitel dargestellten Netzstudie wird die sogenannte h-Methode verwendet, bei der die Größe der Netzelemente angepasst wird, um die Genauigkeit des Lösungsfeldes zu erhöhen. Der Polynomgrad der Ansatzfunktionen bleibt im Gegensatz zur p-Methode konstant, um den numerischen Aufwand nicht zusätzlich zu erhöhen. Für das elektrische Potential im Aktivmaterial ϕ_s, das elektrochemische Potential im Elektrolyten φ_e und die Lithiumkonzentration im Elektrolyten c_e werden quadratische Ansatzfunktionen gewählt, während die Lithiumkonzentration im Aktivmaterial c_s mit linearen Ansatzfunktionen approximiert wird.

Im Folgenden werden an zwei ausgewählten Modellen Netzstudien durchgeführt, um die numerische Genauigkeit der Simulationen beurteilen zu können und schließlich eine geeignete Parametrisierung des FEM-Netzes für die folgenden Studien festzulegen. Bei der Auswahl der Modelle für die Netzstudie werden zwei Extremalfälle herangezogen, die im Abschnitt 4.2.1 erläutert werden. Die Methoden zur Netzverfeinerung sind im Abschnitt 4.2.2 beschrieben. Um die Güte der Netze und deren numerische

Genauigkeit zu beurteilen, werden im Abschnitt 4.2.3 verschiedene Bewertungskriterien vorgestellt, die einerseits auf den reinen Netzstatistiken beruhen und andererseits die Simulationsergebnisse einbeziehen. Ausgehend von diesen Gütekriterien, werden die verschiedenen Netze für die unterschiedlichen Modelle im Abschnitt 4.2.4 ausgewertet und diskutiert, sodass abschließend eine geeignete Netzparametrisierung für die nachfolgenden Studien festgelegt werden kann.

4.2.1 Untersuchte Modelle

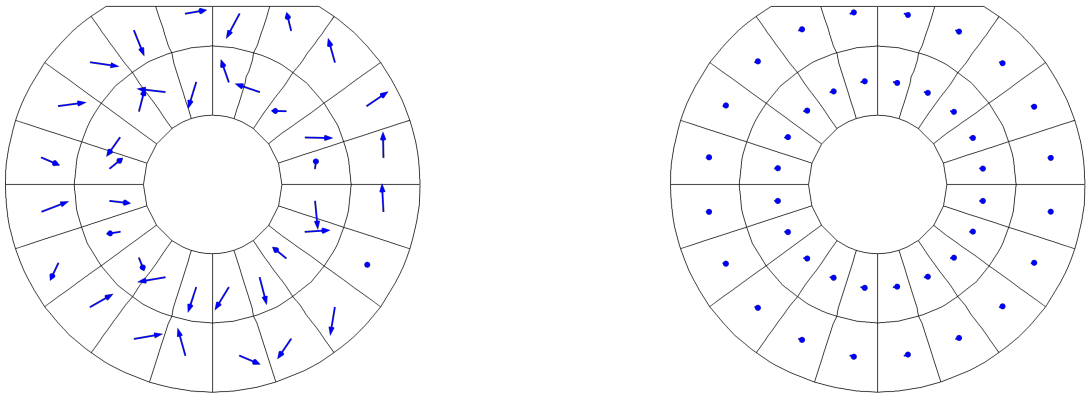
Um das elektrochemische Modell und die Geometrie des Sekundärpartikels hinreichend präzise zu diskretisieren und mittels FEM eine hohe Simulationsgenauigkeit zu erhalten, wird die in diesem Kapitel dargestellte Netzstudie an zwei verschiedenen Modellen durchgeführt. Dabei werden zwei hinsichtlich des durchschnittlichen Lithiierungsgrades verschiedenartige Extremalfälle betrachtet, sodass sichergestellt ist, dass die Parametrisierung des Netzes für die folgenden Studien in den Kapiteln 4.3 und 4.4 ausreichend fein ist.

Zum Testen der numerischen Stabilität sowie des Verhaltens des Modells werden in zehn Parameterstudien 2392 Parameterkombinationen mit einem sich im Laufe der Zeit entwickelten Netz simuliert. Eine Übersicht dieser Vorstudie ist im Anhang in der Tabelle A.2 übersichtlich dargestellt. Die Simulationsergebnisse (siehe Abb. A.32 bis A.35) liefern ein erstes Verständnis über das Modellverhalten. Während im Abschnitt 4.3 eine systematische Sensitivitätsanalyse folgt, dient die Vorstudie dazu, einen großen Parameterraum abzudecken und numerisch herausfordernde Fälle für die Netzstudie zu identifizieren. Aus diesem Grund wird nicht detaillierter auf die Ergebnisse der Vorstudie eingegangen.

Aus der Vorstudie wird ein numerisch möglichst schwierig zu lösender Fall herangezogen. Dabei handelt es sich um eine Zufallsverteilung der lokalen Koordinatensysteme, die durch ihre Realisierung zusammen mit den weiteren Modellparametern dazu führt, dass sie den Fall des kleinsten Lithiierungsgrades (d.h. durchschnittliches x in $Li_x[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}]O_2$ beim Erreichen der Abschaltspannung von 3,0 V) aus der Vorstudie darstellt und somit die größten Konzentrationsgradienten innerhalb des Sekundärpartikels aufweist (siehe Abb. A.36(a) im Anhang). Dieser Fall wird im Folgenden als zufälliger Fall M_{rand} bezeichnet. Der zweite Extremalfall M_{rad} unterscheidet sich dadurch vom ersten Fall, dass er einen Grenzfall hinsichtlich der kristallographischen Orientierungen der Primärpartikel darstellt. In diesem Fall sind alle Diffusionsebenen perfekt radial ausgerichtet, sodass entsprechend minimale Konzentrationsgradienten auftreten und der höchst mögliche Lithiierungsgrad erreicht wird (siehe Abb. A.36(b)). Abgesehen von der Orientierungsverteilung, weisen beide Modelle ansonsten dieselben Modellparameter auf. In der Tabelle 4.2 sind die Parameter aufgelistet, die für die beiden Extremalfälle verwendet werden. Die *Zufallszahl* ist dabei jedoch nur für den zufälligen Fall M_{rand} relevant, da sie verwendet wird, um die lokalen Koordinatensysteme zufällig zu rotieren. Alle weiteren Parameter gelten für beide Extremalfälle. Die Bedeutung der geometrischen Parameter ist in der Abbildung 4.1 veranschaulicht. Die Abbildung 4.5 zeigt jeweils einen Querschnitt durch das Sekundärpartikel für die beiden Modelle. In der Abbildung ist zusätzlich die lokale z-Achse eingezeichnet, so-

Tabelle 4.2: Auflistung des Parametersatzes, der den beiden Modellen M_{rand} und M_{rad} der Netzstudie zugrunde liegt

Parameter	Wert
C-Rate	1
Zufallszahl	28
$d_{s,11}$	$2e-15\,m^2s^{-1}$
$d_{s,22}$	$2e-15\,m^2s^{-1}$
$d_{s,33}$	$2e-17\,m^2s^{-1}$
r_{sphere}	7 µm
n_r	2
n_θ	10
n_ϕ	9
L_{seg}	1 µm
L_{sep}	20 µm
L_y	30 µm
L_z	30 µm



(a) Modell M_{rand} **(b)** Modell M_{rad}

Abbildung 4.5: Darstellung eines Querschnitts durch das Sekundärpartikel zusammen mit der Visualisierung der lokalen z-Achse. In (a) sind die Orientierungen zufällig, während in (b) die z-Achse in jedem Segment senkrecht zur radialen Richtung steht und somit die x-y-Ebene radial ausgerichtet ist.

dass die Unterschiede hinsichtlich der kristallographischen Orientierungen eindeutig zu erkennen sind.

4.2.2 Methoden zur Verfeinerung des Netzes

Für die Anpassung des FEM-Netzes werden Methoden verwendet, die bereits in COMSOL Multiphysics® implementiert sind. Diese Methoden stehen als Tools zur Verfügung, bei denen lediglich die Parameter zur Vernetzung angepasst werden müssen. Die Anwendung dieser Methoden ist sehr robust und eignet sich gut, um mittels einer Variation der Vernetzungsparameter eine systematische Netzverfeinerung durchzuführen.

Tabelle 4.3: Größenparameter der FEM-Netz-Elemente für die vordefinierten Netze unterschiedlicher Auflösung

Auflösung	Elementgröße μm^{-1}		maximale Element-Wachstumsrate	Krümmungs-faktor	Auflösung schmaler Bereiche
	Max.	Min.			
R1	16,50	2,3100	2,00	1,0	0,10
R2	9,90	1,7800	1,85	0,9	0,20
R3	6,27	1,3200	1,70	0,8	0,30
R4	4,95	0,9240	1,60	0,7	0,40
R5	3,30	0,5940	1,50	0,6	0,50
R6	2,64	0,3300	1,45	0,5	0,60
R7	1,82	0,1320	1,40	0,4	0,70
R8	1,16	0,0495	1,35	0,3	0,85
R9	0,66	0,0066	1,30	0,2	1,00

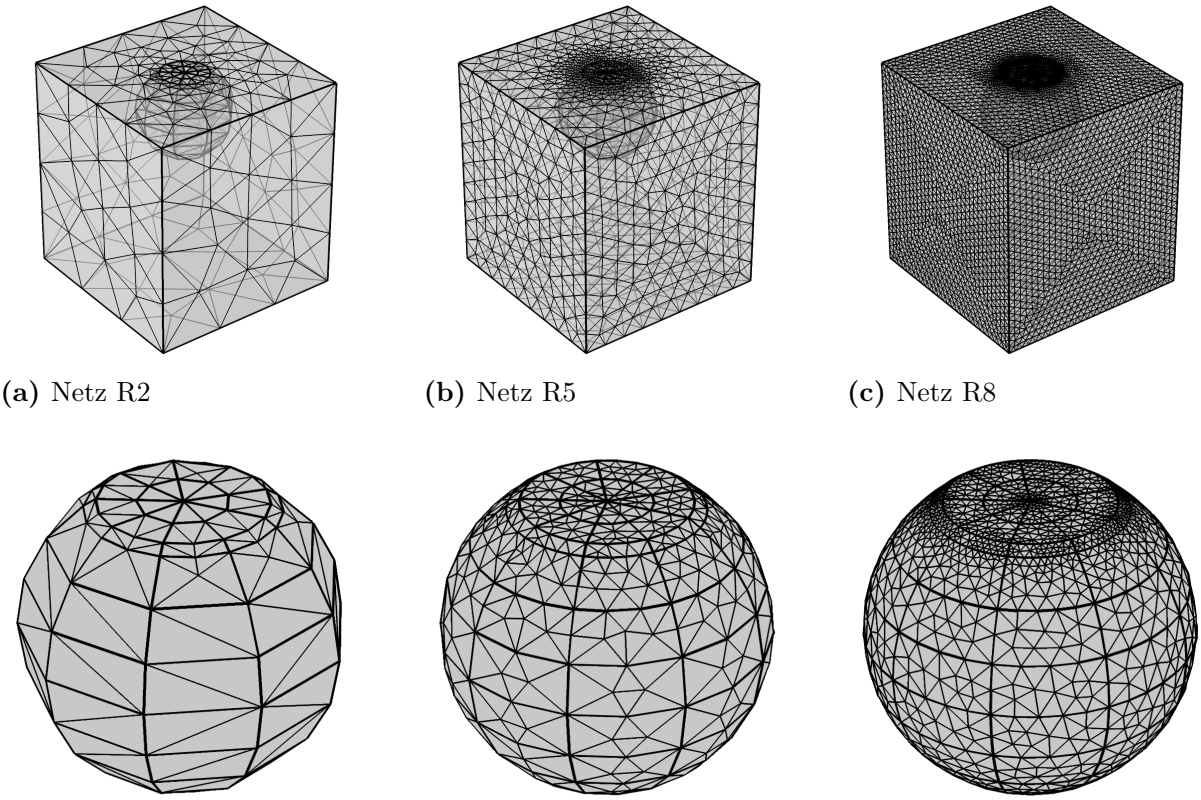
Für die vorliegende Netzstudie werden zunächst vordefinierte Vernetzungen gewählt. Dabei besteht die Möglichkeit, die Auflösung des Netzes in neun Stufen zu variieren. Zudem wird in der Netzstudie von der Möglichkeit Gebrauch gemacht, ausgewählte Regionen des Modells über einen Skalierungsfaktor weiter zu verfeinern. Schließlich wird als Referenz eine automatisierte, adaptive Netzverfeinerung durchgeführt.

Für die nachfolgenden Illustrationen der Vernetzungen wird exemplarisch das Modell M_{rand} genutzt. Dabei gleichen sich die Netze für die Modelle M_{rand} und M_{rad} mit Ausnahme der adaptiv generierten Netze, die die Simulationsergebnisse bei der Vernetzung berücksichtigt und entsprechend zu unterschiedlichen Vernetzungen führt.

Vordefinierte Netze

COMSOL Multiphysics® bietet die Möglichkeit, für das Erzeugen eines FEM-Netzes vordefinierte Einstellungen zu verwenden. Diese Standardeinstellungen sind dabei von der Art der Differentialgleichungen und den Abmessungen der Modellgeometrie abhängig und werden bei entsprechenden Änderungen des Modells automatisch angepasst. Für die hier betrachteten Fälle bleiben diese Einstellungen jedoch konstant. Diese Voreinstellungen bestimmen die Art der Netzelemente, wie beispielsweise Tetraeder, Pyramiden oder Quader, sowie deren Größeneinstellungen, zu denen die minimale und maximale Elementgröße, die maximale Element-Wachstumsrate, der Krümmungsfaktor und die Auflösung in schmalen Bereichen gehören. Bei den vordefinierten Netzen kann zwischen neun Parametersätzen für die Größeneinstellungen ausgewählt werden. Sie variieren von sehr groben bis hin zu sehr feinen Einstellungen und sind in der Tabelle 4.3 aufgelistet. Exemplarisch zeigt die Abbildung 4.6 die vordefinierten Netze mit den Auflösungen (engl. *resolution*) R2, R5 und R8. In den Tabellen A.3 und A.5 sind zudem jeweils die Art und Anzahl der Netzelemente für alle neun Auflösungen des Modells M_{rand} bzw. M_{rad} eingetragen.

Anders als die adaptiven Netze, auf die am Ende dieses Abschnitts eingegangen wird, sind die vordefinierten Netze nicht von numerischen Fehlerabschätzungen abhängig, sondern ergeben sich lediglich aus den voreingestellten Parametern. Um die vor-



(a) Netz R2 **(b)** Netz R5 **(c)** Netz R8

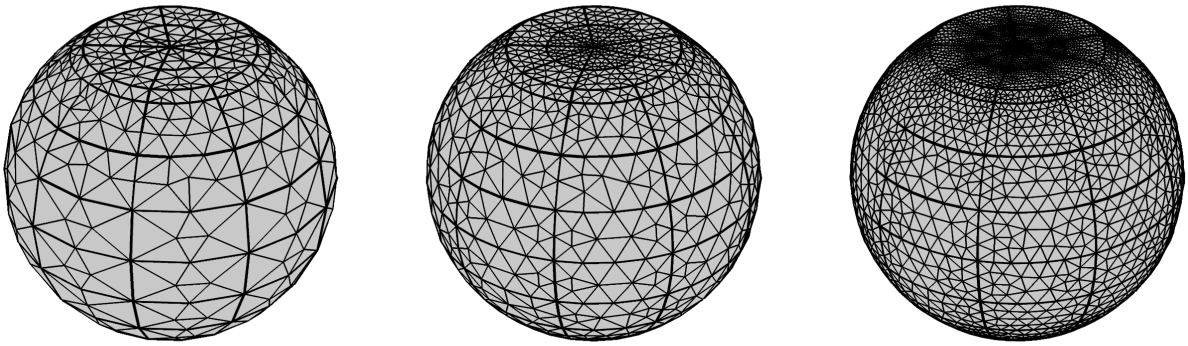
(d) R2-Ausschnitt **(e)** R5-Ausschnitt **(f)** R8-Ausschnitt

Abbildung 4.6: Visualisierung der vordefinierten Netze mit den Größeneinstellungen R2, R5 und R8 für das gesamte Modell (a), (b) bzw. (c) und für das Sekundärpartikel (d), (e) bzw. (f)

definierten Netze anzupassen und somit die Genauigkeit der numerischen Lösung und die Dauer der Simulation gezielt zu beeinflussen, besteht die Möglichkeit, bestimmte Regionen des Netzes mittels einer Skalierung anzupassen.

Skalierte Netze

Durch das Hinzufügen eines Skalierungsfaktors können für ausgewählte Bereiche des Netzes die Werte in den Größeneinstellungen skaliert werden. Dabei führt ein Wert größer als 1 zu weniger Elementen, während ein Wert kleiner als 1 eine Verfeinerung des Netzes bewirkt. In der durchgeführten Netzstudie werden die vordefinierte Netze der Auflösungen R4, R5 und R6 jeweils im Bereich des Sekundärpartikels mit einem Skalierungsfaktor kombiniert. Er nimmt dabei Werte von 1,00, 0,80, 0,60, 0,50, 0,35 und 0,25 an. Die entsprechenden Netzstatistiken sind in den Tabellen A.4 und A.6 für die Modelle M_{rand} bzw. M_{rad} zu finden. Beispielhaft sind für das vordefinierte R5-Netz (siehe Abb. 4.6(e)) die mit einem Faktor von 1,0, 0,5 und 0,25 skalierten Netze im Bereich des Sekundärpartikels in der Abbildung 4.7 dargestellt. Bei der Netzstudie wird gezielt nur der Bereich des Sekundärpartikels durch die Skalierung feiner aufgelöst, weil der Fokus dieser Arbeit auf dem Diffusionsverhalten innerhalb des



(a) Skalierung von 1,0 **(b)** Skalierung von 0,5 **(c)** Skalierung von 0,25

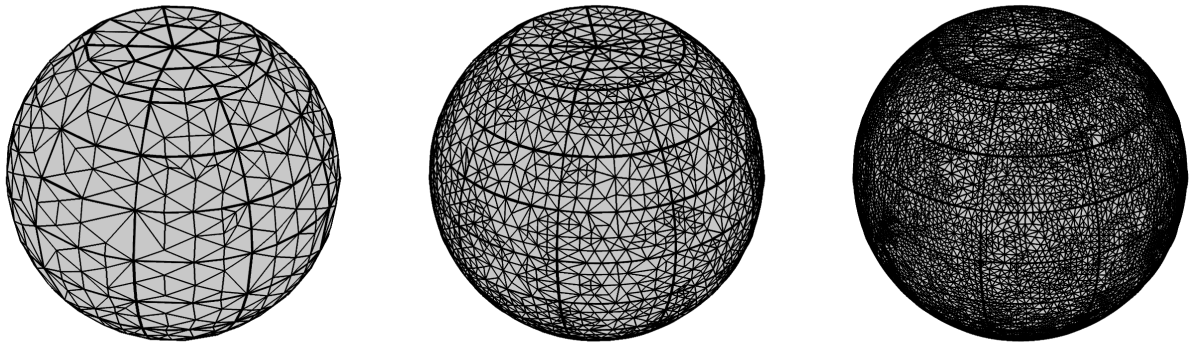
Abbildung 4.7: Darstellung des skalierten Netzes mit unterschiedlichem Skalierungsfaktor im Bereich des Sekundärpartikels ausgehend von einem vordefinierten Netz R5

Partikels liegt und somit auch der Lithiierungsgrad des Sekundärpartikels als späteres Bewertungskriterium für die Simulationsgenauigkeit herangezogen wird.

Adaptiv verfeinerte Netze

Abgesehen von manuellen Vorgehensweisen zur Anpassung des FEM-Netzes, gibt es auch automatisierte adaptive Methoden zur Netzverfeinerung. Eine solche steht auch in COMSOL Multiphysics® zur Verfügung und dient bei der in diesem Kapitel dargestellten Netzstudie als Referenz für die manuellen Methoden. Als Vorteil der automatisierten Verfeinerung des Netzes ist insbesondere zu nennen, dass anhand einer lokalen Fehlerabschätzung Netzelemente identifiziert werden, in denen die Netzverfeinerung stattfinden soll, und dass die Art und der Grad der Verfeinerung automatisiert gewählt werden. Somit ist gewährleistet, dass der mit der Verfeinerung des Netzes steigende Rechenaufwand auch mit einer größeren Genauigkeit des numerischen Ergebnisses einhergeht. Nachteilig ist dabei jedoch, dass pro adaptiver Netzverfeinerung fünf Netze generiert werden und jeweils eine Simulation durchgeführt wird. Dadurch werden der Rechenaufwand und die Simulationszeit wesentlich größer als bei den manuellen Methoden. Da das Entscheidungskriterium für weitere Verfeinerung einzelner Elemente des Netzes anhand des jeweiligen Lösungsfeldes lokal berechnet wird, lässt sich ein adaptiv verfeinertes Netz nur bedingt auf ein anderes Modell (andere Geometrie, Randbedingungen oder Parameter) übertragen. Dies wird dadurch erschwert, dass die Schritte der Verfeinerung in COMSOL Multiphysics® nicht explizit aufgeführt werden, sodass der Benutzer kein analog verallgemeinertes FEM-Netz ableiten kann. Aus diesen Gründen fungiert die adaptive Methode in dieser Netzstudie als Referenz und soll nicht für die folgenden Simulationen in den Abschnitten 4.3 und 4.4 angewendet werden.

Die automatisierte Vorgehensweise bei der adaptiven Netzverfeinerung ist dabei wie folgt: Zunächst wird ein initiales, grobes Netz generiert, das die Geometrie des Modells hinreichend genau abbildet. Daraufhin werden auf dem existierenden Netz die



(a) A2-Ausschnitt **(b)** A5-Ausschnitt **(c)** A8-Ausschnitt

Abbildung 4.8: Darstellung der adaptiv verfeinerten Netze im Bereich des Sekundärpartikels ausgehend von den vordefinierten Netzen R2, R5 bzw. R8

Modellgleichungen gelöst. Anschließend wird mit einer a posteriori Methode anhand der Residuen der lokale Fehler für jedes Netzelement abgeschätzt. Wenn schließlich der globale Fehler hinreichend klein ist, wird das Netz als ausreichend fein deklariert und die entsprechende Lösung als final angesehen. Sofern der Fehler jedoch zu groß ist, werden Netzelemente anhand der lokalen Fehlerabschätzung ausgewählt und feiner aufgelöst. Auf diese Weise wird ein neues, feineres Netz generiert und erneut die Lösung berechnet und die Prozedur wiederholt.

Die Abbildung 4.8 zeigt exemplarisch die adaptiv verfeinerten Netze, die sich aus den vordefinierten Netzen R2, R5 und R8 (siehe Abb. 4.6(d) bis 4.6(f)) ergeben. Analog zu den vordefinierten Netzen sind die adaptiv verfeinerten Netze mit A2, A5 bzw. A8 bezeichnet. Aufgrund der lokalen Anpassungen des Netzes, die im Verlauf der automatisierten Verfeinerung stattfinden, ist zu erkennen, dass die adaptiven Netze wesentlich unregelmäßiger sind als die Netze der manuellen Methoden.

4.2.3 Bewertungskriterien und Auswertungsmethodik

Bewertungskriterien

Um die Güte der Netze zu beurteilen, werden zum einen Metriken herangezogen, die sich direkt aus den Netzen berechnen lassen, und zum anderen solche, die sich durch das numerische Lösen des Modells ergeben. Die ersteren werden im Folgenden als Netzstatistiken bezeichnet und umfassen insbesondere die Anzahl der Netzelemente sowie deren Qualität. Bei den letzteren wird das Konvergenzverhalten des Lithiierungsgrades des Sekundärpartikels und die Simulationszeit betrachtet. Die Auflösung des Netzes ist ein wesentlicher Faktor für die Genauigkeit der Simulationsergebnisse. Aus diesem Grund wird bei der Analyse unterschiedlicher Netze die Anzahl an Netzelementen betrachtet. Die Anzahl der verschiedenartigen Netzelemente sind für die Modelle M_{rand} und M_{rad} in den Spalten 3 bis 6 in den Tabellen A.3 bis A.6 aufgelistet.

Als Maß für die Qualität der einzelnen Netzelemente wird die sogenannte Schiefe S verwendet. Sie ist definiert als

$$S = 1 - \max\left(\frac{\alpha_{\max} - \alpha_e}{180 - \alpha_e}, \frac{\alpha_e - \alpha_{\min}}{\alpha_e}\right) \quad , \tag{4.41}$$

wobei $\alpha_{\max}$ und $\alpha_{\min}$ der größte bzw. der kleinste Winkel innerhalb eines Netzelements an den jeweiligen Knoten ist. Dagegen stellt α_e den Winkel eines gleichwinkligen Elements dar. Beispielsweise ist $\alpha_e = 60°$ für ein Dreieck und $\alpha_e = 90°$ für ein Viereck. Gemäß der Definition (4.41) ist $S = 1$ für ein ideales Netzelement und strebt für deformierte Elemente gegen null. Die Schiefe S ist somit ein dimensionsloses, normiertes Qualitätsmerkmal, das für jedes Netzelement berechnet werden kann und angibt, wie gleichwinklig es ist. Um unterschiedliche Netze miteinander vergleichen zu können, wird für die Netzstudie die minimale Schiefe der Tetraederelemente als Bewertungskriterium herangezogen. Sie ist für die unterschiedlichen Netze der beiden Modelle in der siebten Spalte der Tabellen A.3 bis A.6 eingetragen.

Zusätzlich zu den Bewertungskriterien, die sich aus der reinen Betrachtung des Netzes ergeben, wird auch die Konvergenz des Lösungsfeldes untersucht, indem der Lithiierungsgrad des Sekundärpartikels als Vergleichskriterium herangezogen wird. So wird untersucht, wie sich unterschiedliche Netze auf diese Größe auswirken. Da bei diesem Verfahren direkt die Genauigkeit des Lösungsfeldes untersucht wird, stellt es bei der durchgeführten Netzstudie ein sehr wichtige Kriterium bei der Wahl eines ausreichend hoch aufgelösten und qualitativ guten Netzes dar. Der Lithiierungsgrad ist den Tabellen A.3 bis A.6 der Spalte 10 zu entnehmen.

Mit einer Zunahme der Auflösung und Qualität eines Netzes kann die Simulationsgenauigkeit sehr präzise eingestellt werden. Da jedoch ein höheres Maß an Auflösung mit einer Zunahme an Simulationszeit einhergeht, wird sie bei der Bewertung der unterschiedlichen Netze ebenfalls herangezogen. Somit ist sichergestellt, dass die Studie der Modellparameter und des Verhaltens der Sekundärpartikel in einer angemessenen Simulationszeit vollzogen werden kann. Die Simulationszeit für die verschiedenen FEM-Netze der beiden Modelle ist in der letzten Spalte der Tabellen A.3 bis A.6 aufgelistet. Die Simulationen sind dabei auf einem Rechner mit zwei Intel® Xeon® Gold Prozessoren 6234 durchgeführt worden. Die Prozessoren besitzen jeweils 8 Kerne und arbeiten bei einer Grundtaktfrequenz von 3,30 GHz, wobei COMSOL Multiphysics® die maximal verfügbare Anzahl an Kernen zur Parallelisierung nutzt.

Auswertungsmethodik

Den Ausgangspunkt der Netzstudie bilden die vordefinierten Netze, deren Auflösung mittels der voreingestellten Parametersätze (siehe Tab. 4.3) festgelegt wird. Zusätzlich zu den rein vordefinierten Netzen werden anschließend manuell verfeinerte Netze betrachtet. Aufbauend auf den vordefinierten Netzen, werden dazu die Elemente im Bereich des Sekundärpartikels höher aufgelöst. Um die Auflösung zu erhöhen, wird die Skalierung der Netzparameter genutzt. Der Grad der Auflösung des Netzes kann durch den Skalierungsfaktor schrittweise erhöht werden, um ein mögliches Konvergenzverhalten beobachten zu können. Außerdem wird ausgehend von den vordefinierten Netzen

die adaptive Netzverfeinerung als Referenz durchgeführt. Bei dieser Methode werden in fünf iterativen Schritten jeweils die Netzelemente schlechtester Qualität identifiziert und verfeinert. Somit ist diese Methode sehr rechenaufwendig. Es ist jedoch davon auszugehen, dass sie sehr genaue numerische Lösungen berechnet und damit gute Vergleichswerte für die manuellen Methoden liefert.

Letztlich ist das Ziel, manuelle Netz-Einstellungen zu identifizieren, die vergleichbar gute Werte für den Lithiierungsgrad liefern wie die adaptive Netzverfeinerung, jedoch wesentlich geringere Simulationszeiten erfordern. Dementsprechend soll der Lithiierungsgrad für die manuellen Methoden in einem Bereich von $\pm 0{,}5\,\%$ des Wertes für das am feinsten aufgelöste adaptive Netz liegen. Dabei wird für die Simulationszeit ein Maximum von $1000\,\mathrm{s}$ festgelegt. Schließlich soll die minimale Schiefe S den Wert von $0{,}1$ nicht unterschreiten, wie für COMSOL Multiphysics® empfohlen wird [170]. Numerische Probleme und entsprechend ungenaue Ergebnisse sind jedoch erst ab einem Wert unterhalb von $0{,}01$ zu erwarten, sodass in diesem Fall COMSOL Multiphysics® eine Warnung ausgibt [170].

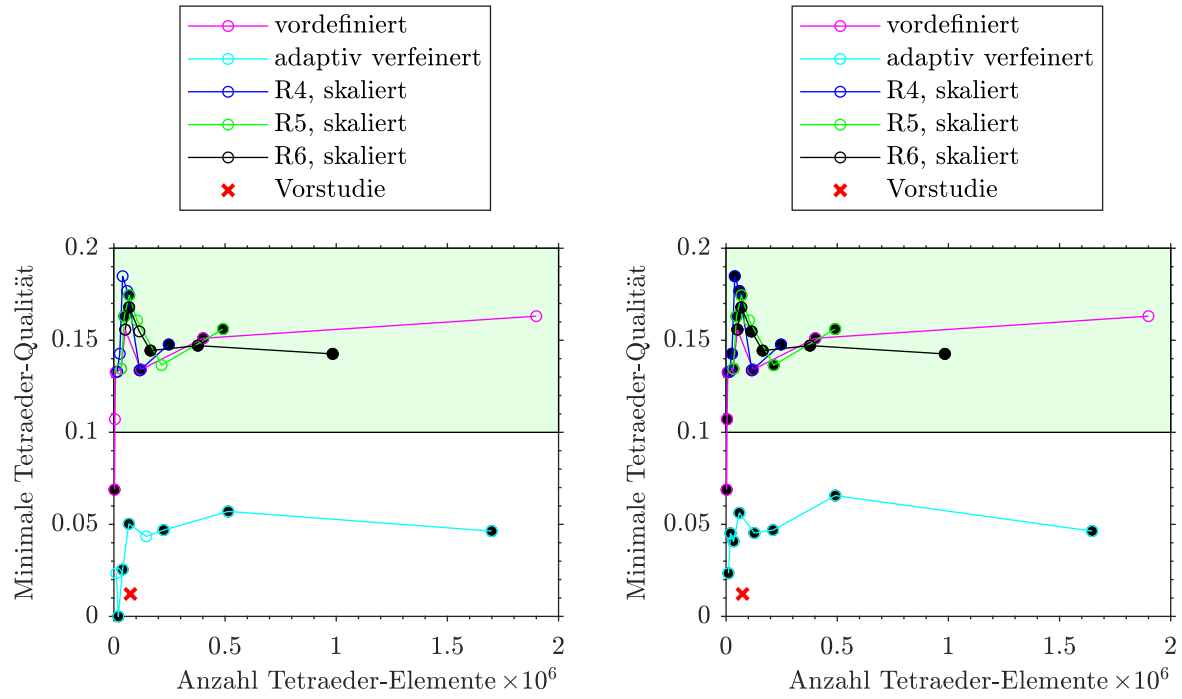
4.2.4 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Netzstudie dargestellt und diskutiert. Dabei werden zunächst die drei Bewertungskriterien der Netzqualität, des Lithiierungsgrades und der Simulationszeit getrennt voneinander betrachtet. Anschließend werden die Ergebnisse in einen Zusammenhang gebracht und übersichtlich in einer Tabelle dargestellt. Aus diesen Ergebnissen wird ein favorisiertes Netz abgeleitet. Zum Schluss des Abschnitts wird das präferierte Netz mit dem Netz aus der Vorstudie verglichen, um auf Basis einer größeren Datenmenge die Güte des favorisierten Netzes einschätzen zu können.

Netzqualität

In den Tabellen A.3 bis A.6 im Anhang sind für beide Modelle $\mathrm{M_{rand}}$ und $\mathrm{M_{rad}}$ jeweils die Anzahl der verschiedenen Netzelemente sowie die minimale und mittlere Netzqualität der Tetraederelemente eingetragen. Diese Werte unterscheiden sich für das zufällige und das radiale Modell nicht, da jeweils identische Netze vorliegen. Die entsprechenden Zeilen in den Tabellen unterscheiden sich lediglich hinsichtlich der Simulationsergebnisse, die in den Spalten mit dem Lithiierungsgrad und der Simulationszeit zu finden sind. Da bei der adaptiven Netzverfeinerung bereits die Abschätzung des numerischen Fehlers bei der Netzgenerierung berücksichtigt wird, unterscheidet sich bei dieser Methode dagegen die Netzqualität der beiden Modelle $\mathrm{M_{rand}}$ und $\mathrm{M_{rad}}$.

Zur Visualisierung der minimalen Netzqualität aus den Tabellen A.3 bis A.6 ist sie in den Abbildungen 4.9(a) und 4.9(b) für die verschiedenen Netze gegen die Anzahl der Tetraederelemente aufgetragen – zum einen für das Modell $\mathrm{M_{rand}}$ und zum anderen für $\mathrm{M_{rad}}$. Es sind jeweils fünf Graphen dargestellt, die sich aus den voreingestellten, den drei skalierten und dem adaptiv verfeinerten Netzen ergeben. Zusätzlich ist noch der Punkt eingetragen, der der Vernetzung aus der Vorstudie entspricht. Da



(a) Modell M_{rand} **(b)** Modell M_{rad}

Abbildung 4.9: Darstellung der minimalen Netzqualität in Abhängigkeit von der Anzahl der Netzelemente

dem Abschnitt 4.2.3 entsprechend eine minimale Netzqualität von 0,1 als Bedingung gefordert ist, ist der betreffende Bereich in den Abbildungen grün hervorgehoben.

Wie bereits erwähnt, unterscheiden sich die vordefinierten und die skalierten Netze für die beiden betrachteten Modelle nicht. Demzufolge sind die Werte der entsprechenden Graphen für die beiden Abbildungen 4.9(a) und 4.9(b) identisch. In der Darstellung unterscheiden sie sich jedoch dahingehend, dass manche Punkte ausgefüllt sind und andere nicht. Dabei zeigen die ausgefüllten Punkte an, dass die Simulationen auf den jeweiligen Netzen konvergiert sind. Das ist zunächst für die Betrachtung der Netzqualität irrelevant, erleichtert jedoch das Verständnis, wenn bei der Betrachtung des Lithiierungsgrades und der Simulationszeit weniger Datenpunkte vorhanden sind als Netze generiert wurden. Ansonsten unterscheiden sich die beiden Abbildungen 4.9(a) und 4.9(b) insbesondere hinsichtlich der minimalen Netzqualität der adaptiv verfeinerten Netze.

Aus den Abbildungen 4.9(a) und 4.9(b) bzw. den Tabellen A.3 bis A.6 ist zu erkennen, dass die adaptiv verfeinerten Netze sowohl im zufälligen Modell als auch im radialen Fall eine minimale Elementqualität von $S = 0{,}10$ nicht erreichen. Sie nimmt maximal Werte von $S = 0{,}06$ und $S = 0{,}07$ für das Modell M_{rand} bzw. M_{rad} an. Somit erfüllt keines der adaptiv verfeinerten Netze das Kriterium für die Elementqualität. Dies gilt auch für das Netz, das bei den Simulationen der Vorstudie genutzt wurde. Es setzt sich aus $0{,}75 \cdot 10^5$ Elementen zusammen und weist eine Netzqualität von $S = 0{,}01$ auf. In den Abbildungen 4.9(a) und 4.9(b) sind die Werte des Netzes aus der Vorstudie durch ein rotes Kreuz dargestellt.

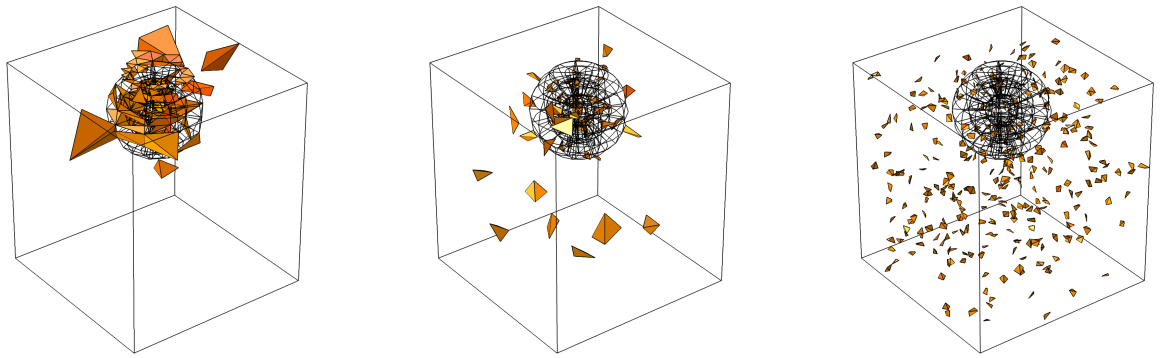
Hinsichtlich aller weiteren Netze liegt lediglich das Netz der Auflösung R1 mit 0,07 unter dem Schwellwert von 0,10. Die minimale Netzqualität des Netzes R2 beträgt bereits 0,11, und alle weiteren vordefinierten Netze sowie alle skalierten Netze schwanken zwischen 0,13 und 0,19. Sie erfüllen somit die Bedingung an die minimale Netzqualität.

Ergänzend zur Betrachtung der minimalen Netzqualität, soll an dieser Stelle auch die räumliche Verteilung der Netzelemente schlechter Qualität untersucht werden. Dazu sind in der Abbildung 4.10 exemplarisch alle Netzelemente dargestellt, für die die Bedingung $S < 0{,}3$ erfüllt ist. Für das Netz mit der Auflösung R2 (Abb. 4.10(a)) ist eindeutig zu erkennen, dass die Elemente schlechter Qualität innerhalb oder in der näheren Umgebung des Sekundärpartikels liegen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die einzelnen Segmente des Sekundärpartikels Abmessungen aufweisen, die in der Größenordnung der Ausdehnung der Netzelemente liegen (siehe auch Abb. 4.6(d)). Dagegen sind die Netzelemente bei einer Auflösung von R8 wesentlich kleiner, und die einzelnen Segmente des Sekundärpartikels bestehen aus einer Vielzahl von Netzelementen (siehe auch Abb. 4.6(f)). Bei dieser hohen Auflösung ist eine gleichmäßigere Vernetzung des Sekundärpartikels möglich, sodass sich die Netzelemente innerhalb des Partikels nicht wesentlich von denen im Elektrolyten unterscheiden. Somit sind in der Abbildung 4.10(c) die Elemente schlechter Qualität gleichmäßig über die gesamte Modellgeometrie verteilt. Im Falle einer Auflösung von R5 (Abb. 4.10(b)) scheinen die meisten Netzelemente schlechterer Qualität weiterhin in und um das Sekundärpartikel herum zu liegen, aber es ist auch zu erkennen, dass vereinzelt Elemente, die mitten im Elektrolyten liegen, eine Netzqualität von unter 0,3 aufweisen.

Im Abschnitt 4.2.2 wurde erläutert, dass die Methode zur Skalierung der Netzelemente gezielt im Bereich des Sekundärpartikels angewendet wird, da dort die anisotrope Diffusion im Aktivmaterial auftritt, deren Einfluss mithilfe der Modelle untersucht werden soll. Darüber hinaus offenbart die räumliche Verteilung der Netzelemente mit einer Schiefe von unter 0,3, dass Elemente schlechter Qualität ebenfalls in dieser Region auftreten. Dies legitimiert zusätzlich die Vorgehensweise, dass bei der Skalierungsmethode das Netz lediglich im Bereich des Sekundärpartikels feiner aufgelöst wird. Eine genauere Betrachtung der minimalen Netzqualität für die skalierten Netze offenbart, dass die skalierten Netze für die Ausgangsauflösungen R4 und R5 für alle Skalierungsfaktoren, die kleiner als 1 sind, mit einer Zunahme der minimalen Netzqualität einhergehen (siehe Abb. 4.9 und Tab. A.4 bzw. A.6). Bei einer initialen Auflösung von R6 ist dieses Verhalten zwar nicht mehr zu beobachten, aber dennoch liegen für diesen Fall alle minimalen Netzqualitäten eindeutig oberhalb von 0,1.

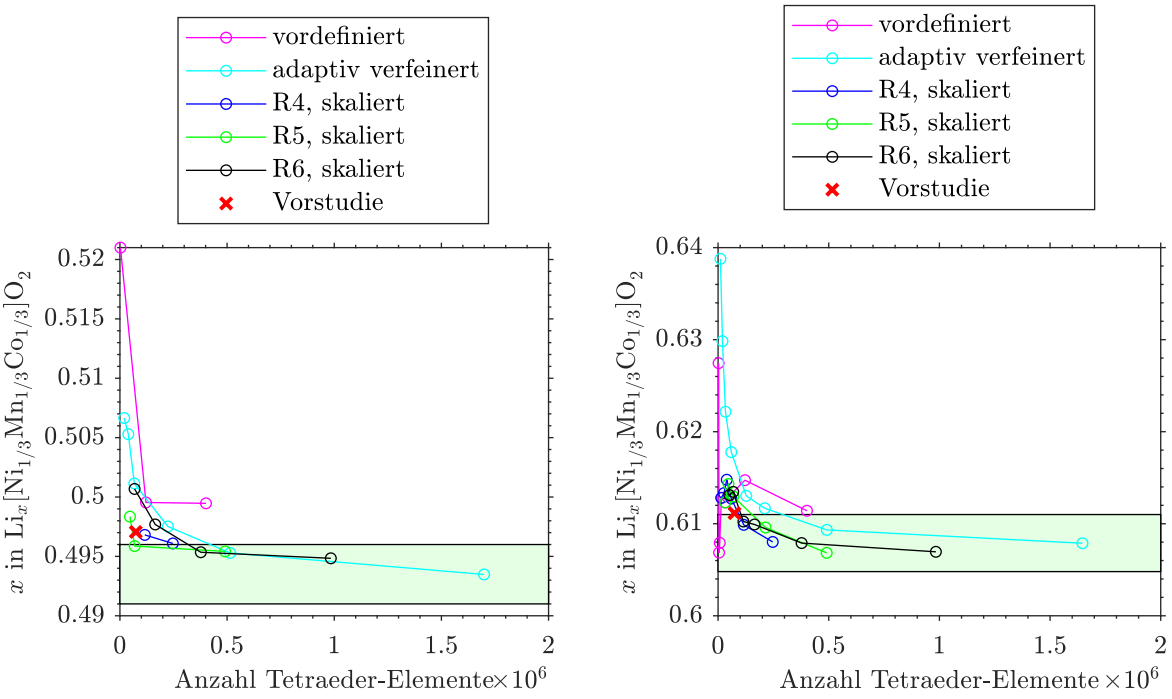
Lithiierungsgrad

Als nächstes Bewertungskriterium für die Güte der Netze wird die Lithiierung des Sekundärpartikels betrachtet. Der berechnete Lithiierungsgrad des Partikels für die unterschiedlichen FEM-Netze ist für die Modelle M_{rand} und M_{rad} in den Abbildungen 4.11(a) bzw. 4.11(b) dargestellt. Die y-Achse gibt jeweils den Lithiierungsgrad bei einer Abschaltspannung von 3,0 V an, und auf der x-Achse ist die Anzahl der Tetra-



(a) Netz R2 **(b)** Netz R5 **(c)** Netz R8

Abbildung 4.10: Visualisierung der Netzelemente mit einer Elementqualität $S < 0{,}3$ für die vordefinierten Netze der Abbildung 4.6(a) bis 4.6(c)



(a) Modell $\mathrm{M_{rand}}$ **(b)** Modell $\mathrm{M_{rad}}$

Abbildung 4.11: Darstellung des Lithiierungsgrades (d.h. durchschnittliches x in $\mathrm{Li}_x[\mathrm{Ni}_{1/3}\mathrm{Mn}_{1/3}\mathrm{Co}_{1/3}]\mathrm{O}_2$ beim Erreichen der Abschaltspannung von 3,0 V) in Abhängigkeit von der Anzahl der Netzelemente

ederelemente aufgetragen. Die Werte der Graphen sind ebenfalls in den Tabellen A.3 bis A.6 im Anhang aufgelistet.

Insgesamt ist festzustellen, dass für den zufälligen Fall $\mathrm{M_{rand}}$ 18 von 36 Simulationen konvergiert sind, während es beim radialen Fall $\mathrm{M_{rad}}$ 33 von 36 sind. Die geringe Quote erfolgreicher numerischer Simulationen für den zufälligen Fall ist darauf zurückzuführen, dass für diese Netzstudie bewusst der Extremfall des geringsten Lithiierungsgrades aus der Vorstudie ausgewählt wurde. Die zufälligen lokalen Ori-

entierungen zusammen mit der stark ausgeprägten Anisotropie des Diffusionstensors bewirkten entsprechend hohe Konzentrationsgradienten innerhalb des Partikels (siehe Abb. A.36(a) im Anhang), sodass dieser Fall numerisch besonders schwierig zu lösen ist. Dagegen ergeben sich bei der radialen Ausrichtung der Diffusionsebenen kleinere lokale Gradienten, und auch über das gesamte Partikel zeigt sich eine homogenere Lithiumverteilung (siehe Abb. A.36(b) im Anhang). Dies spiegelt sich auch in der Abbildung 4.11(b) in einem y-Achsen-Ausschnitt wider, der größere Werte umfasst als in der Abbildung 4.11(a). Wegen dieser numerischen Schwierigkeiten wurde bewusst dieses zufällige Modell M_{rand} für die Netzstudie gewählt, da davon auszugehen ist, dass gute Netze für diesen konkreten Fall auch präzise Simulationsergebnisse für numerisch einfacher zu berechnende Fälle liefern. Dies wird am Ende der Netzstudie für das präferierte Netz überprüft.

Sowohl für den zufälligen als auch für den radialen Fall ist zu erkennen, dass das Simulationsergebnis auf Basis der adaptiv verfeinerten Netze mit zunehmender Auflösung hinsichtlich des Lithiierungsgrades streng monoton konvergiert. Im zufälligen Fall sind insgesamt sechs Simulationen numerisch konvergiert und beim radialen Modell acht. Bei den jeweils am feinsten aufgelösten adaptiven Netzen (A8) nimmt der Lithiierungsgrad Werte von 0,493 und 0,608 für das Modell M_{rand} bzw. M_{rad} an. Trotz der verhältnismäßig schlechten, aber nicht unbedenklichen (siehe Abschnitt 4.2.3) Netzqualität der adaptiven Netze weisen sie ein ausgeprägtes Konvergenzverhalten des Lithiierungsgrades auf und können – wie im Abschnitt 4.2.3 erläutert – als Referenz herangezogen werden. Dementsprechend werden die Simulationen der manuell verfeinerten Netze als ausreichend präzise betrachtet, wenn der resultierende Lithiierungsgrad in den Intervallen [0,491; 0,496] und [0,605; 0,611] für den zufälligen bzw. radialen Fall liegt. Diese Bereiche sind in den Abbildungen 4.11 grün hervorgehoben.

Im Falle der zufälligen Orientierungen des Modells M_{rand} zeigt sich für die vordefinierten und für alle skalierten Netze ein monotones Verhalten (Abb. 4.11(a), Tab. A.3 und A.4). Da jede Kurve für sich genommen nur aus zwei (R4-skaliert), drei (vordefiniert, R5-skaliert) oder vier (R6-skaliert) Datenpunkten besteht, ist eine Konvergenz nur schwierig zu erkennen. Da jedoch die letzten beiden Datenpunkte der skalierten R5 und R6 Netze sowie der letzte Wert des skalierten R4 Netzes in einem sehr kleinen Lithiierungsgrad-Intervall liegen, entsteht der Eindruck, dass die drei skalierten Netze gegen einen Wert von etwa 0,495 konvergieren. Tatsächlich liegen die beiden entsprechenden Punkte der R5 und R6 Netze auch in dem 0,5 % Intervall um den Wert des adaptiven Netzes, und der letzte Wert des skalierten R4 Netzes liegt nur knapp oberhalb dieses Intervalls. Die drei Werte des vordefinierten Netzes liegen eindeutig oberhalb des 0,5 % Intervalls. Aufgrund der geringen Anzahl der Datenpunkte und der abweichenden Lage der Punkte kann bei dem vordefinierten Netzen nicht von einer Konvergenz gesprochen werden.

Beim radialen Fall ist aus der Abbildung 4.11(b) und anhand der Tabelle A.6 zu erkennen, dass für die mit 0,8 skalierten R5 und R6 Netze zunächst der Lithiierungsgrad etwas ansteigt, dann jedoch für alle kleiner werdenden Skalierungsfaktoren der Lithiierungsgrad monoton abnimmt und bei einer Skalierung mit 0,25 schließlich jeweils einen Wert von 0,607 erreicht. Das skalierte R4 Netz steigt zunächst bis zu

einem Skalierungsfaktor von 0,6 an und nimmt anschließend monoton ab, bis es einen Wert von 0,608 erreicht. Bei den vordefinierten Netzen ist kein Trend zu erkennen. Die Werte schwanken stark und selbst bei der höchsten konvergierten Auflösung R8 liegt der Lithiierungsgrad außerhalb des 0,5 % Intervalls um den Wert des adaptiven Netzes.

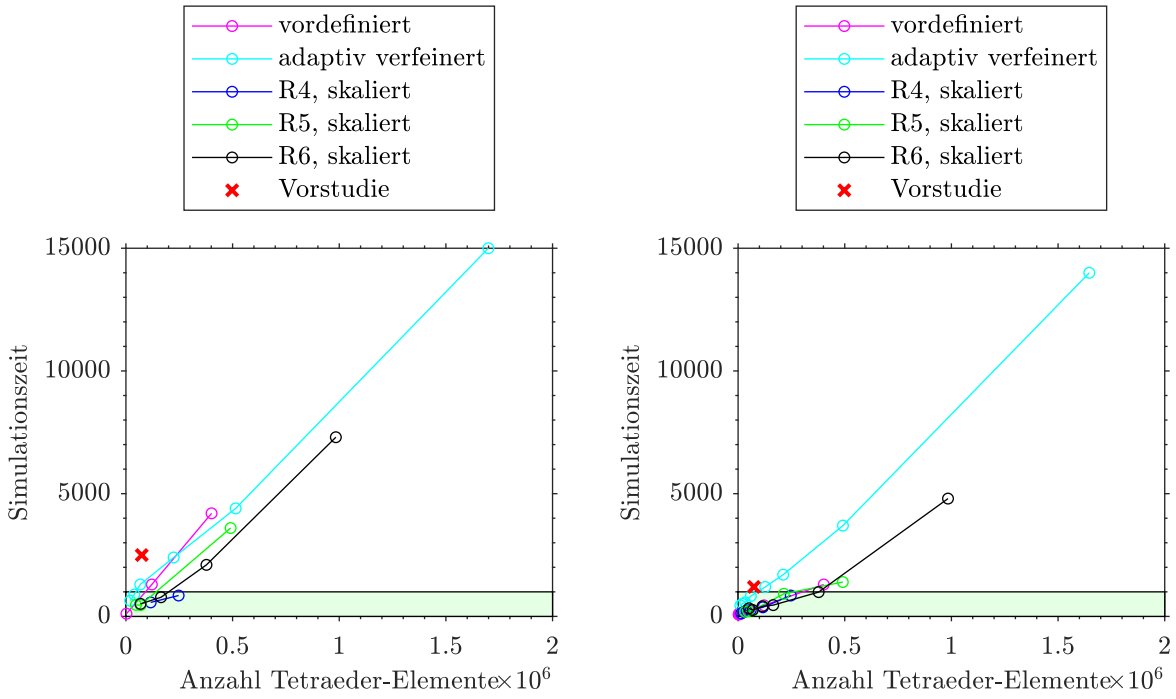
Schließlich zeigen die beiden Abbildungen 4.11(a) und 4.11(b) als rotes Kreuz auch den simulierten Lithiierungsgrad unter Verwendung des Netzes aus der Vorstudie. Es ist zu erkennen, dass dieses Netz in beiden Fällen M_{rand} und M_{rad} zu Lithiierungsgrade führt, die etwas oberhalb des 0,5 % Intervalls liegen. Es erfüllt somit in beiden Fällen nicht die gesetzten Anforderungen, sodass dieses Netz für die weiteren Studien nicht zur Disposition steht.

Simulationszeit

Als letztes Bewertungskriterium für die Handhabbarkeit der Netze wird die Simulationszeit betrachtet. Sie ist in den Tabellen A.3 bis A.6 jeweils in der letzten Spalte eingetragen und in der Abbildung 4.12 graphisch dargestellt. Für alle Vernetzungsmethoden und für beide Modelle M_{rand} und M_{rad} ist ein ähnliches Verhalten zu beobachten. Von einzelnen Punkten unterhalb von $1 \cdot 10^5$ Tetraederelementen abgesehen, zeigen alle Graphen ein streng monoton steigendes Verhalten. Mit zunehmender Anzahl an Netzelementen steigt die Anzahl der Freiheitsgrade und dementsprechend der numerische Aufwand, das Gleichungssystem zu lösen, und damit die Simulationszeit. Die einzelnen Ausnahmen sind möglicherweise darauf zurückzuführen, dass die Anzahl an Netzelementen relativ gering steigt, die Auflösung und die Netzqualität in Bereichen kleiner geometrischen Abmessungen jedoch sprunghaft zunehmen und die numerische Lösung entsprechend schneller konvergiert.

Beim Vergleich der Simulationszeiten zwischen dem zufälligen und dem radialen Modell zeigt sich, dass bei identischen FEM-Netzen die Simulationszeit für das Modell M_{rad} geringer ist als für das Modell M_{rand}. Dies ist darauf zurückzuführen, dass unter anderem das Konzentrationsfeld des Lithiums innerhalb des Sekundärpartikels für das Modell M_{rad} homogener ist und kleinere Gradienten aufweist und folglich der numerische Aufwand geringer ist (siehe Abb. A.36 im Anhang).

Da für die Simulationszeit ein maximaler Wert von 1000 s festgelegt wurde (siehe Abschnitt 4.2.3) und alle Graphen in dieser Region streng monoton steigen, lässt sich für jede Vernetzungsmethode eine maximale Auflösung bestimmen, die nicht überschritten werden sollte, um dieses Kriterium zu erfüllen. In allen Fällen sind dies Netze, deren Tetraederanzahl einen Wert von $4 \cdot 10^5$ nicht übersteigt. Zwar besitzt das Netz aus der Vorstudie ebenfalls eine geringere Anzahl an Volumenelemente (74.201 Volumenelemente = 41.961 Tetraeder-Elemente + 32.240 Prisma-Elemente), doch für beide Modelle übersteigt die Simulationszeit 1000 s. Da bei diesem Netz Oberflächenelemente in Form von dreieckigen Prismen verwendet werden und diese Elemente eine schlechtere Netzqualität aufweisen (ca. eine Größenordnung kleiner als bei den vordefinierten und skalierten Netzen, siehe Abb. 4.9), steigt die Simulationszeit entsprechend an.



(a) Modell M_{rand} **(b)** Modell M_{rad}

Abbildung 4.12: Darstellung der Simulationszeit in Abhängigkeit von der Anzahl der Netzelemente

Übersicht bisheriger Ergebnisse

Um die bisherigen Ergebnisse zusammenzufassen und übersichtlich darzustellen, bei welcher Auflösung die jeweiligen Vernetzungsmethoden die drei Bewertungskriterien erfüllen, wird die Tabelle 4.4 eingeführt. Die erste Spalte bezeichnet die verwendete Methode zur Verfeinerung des Netzes. In der zweiten Spalte ist eingetragen, für welches Modell die Methode angewendet wird. Schließlich folgen die drei Spalten mit den Bewertungskriterien für die Netzqualität in Form der Schiefe S, für das Konvergenzverhalten hinsichtlich des Lithiierungsgrades innerhalb des Sekundärpartikels und für die Simulationszeit. In den Spalten für die Netzqualität und die Konvergenz des Lithiierungsgrades sind die gröbsten FEM-Netze eingetragen, für die das jeweilige Kriterium erfüllt ist und bei denen alle nachfolgenden, feiner vernetzten Netze weiterhin die Kriterien erfüllen. Bei allen skalierten Methoden ist zu erkennen, dass das Netz, welches das Kriterium für die Konvergenz des Lithiierungsgrades erfüllt, kleiner bzw. feiner aufgelöst ist als das Netz, das für die jeweilige Methode und das jeweilige Modell das Qualitätskriterium hinsichtlich der minimalen Schiefe erfüllt. Somit kann grundsätzlich die Spalte mit der Schiefe vernachlässigt werden, da dieses Kriterium immer erfüllt ist, wenn auch die Konvergenz des Lithiierungsgrades zutrifft. Die einzige Ausnahme stellt das skalierte Netz auf Basis der R4 Auflösung für das Modell M_{rand} dar, da in diesem Fall die Netzstudie keinen Skalierungsfaktor hervorgebracht hat, der zu einer Konvergenz des Lithiierungsgrades führt. Gleiches gilt auch für die vordefinierten Netze beider Modelle. Die beschriebenen Verhältnisse zwischen den jeweiligen

Tabelle 4.4: Übersicht über die Netzauflösungen für die verschiedenen Methoden, die für jeweils die beiden Modelle die Bewertungskriterien erfüllen

Methode	Modell	Schiefe $S > 0{,}1$		L.grad $\pm 0{,}5\%$		Sim.zeit $< 1000\,\mathrm{s}$
vordefiniert	M_{rand}	R2		–		R2
vordefiniert	M_{rad}	R2		–		R7
R4, skaliert	M_{rand}	S10		–		S025
R4, skaliert	M_{rad}	S10	$\supset$	S035	$\cap$	S025
R5, skaliert	M_{rand}	S10	$\supset$	S06	$\cap$	S06
R5, skaliert	M_{rad}	S10	$\supset$	**S035**	$\cap$	**S035**
R6, skaliert	M_{rand}	S10	$\supset$	S035	$\emptyset$	S05
R6, skaliert	M_{rad}	S10	$\supset$	S06	$\cap$	S035

Netzen, die in der Spalte mit der Netzqualität und der Spalte mit der Konvergenz des Lithiierungsgrades eingetragen sind, wird durch das Symbol zwischen den Spalten visualisiert.

Anders als zuvor, ist in der letzten Spalte dasjenige Netz eingetragen, *bis zu* welchem die Bedingung erfüllt ist, dass die Simulationszeit weniger als 1000 s beträgt. Dementsprechend erfüllt ein Netz genau dann alle geforderten Kriterien, wenn das eingetragene Netz in der letzten Spalte feiner oder gleich vernetzt ist wie das Netz in der vorletzten Spalte. Bei Betrachtung aller Fälle, bei denen der Lithiierungsgrad konvergiert ist, trifft diese Relation jedes Mal zu. Lediglich bei einer skalierten Vernetzung des R6 Netzes für den zufälligen Fall gibt es keine Schnittmenge an Netzen, die beide Kriterien erfüllen. Die entsprechende Relation zwischen den eingetragenen Netzen der letzten beiden Spalten ist symbolisch mit einem Zeichen zwischen den Spalten angedeutet und soll einem intuitiveren Verständnis der Tabelle dienen und hat nicht den Anspruch auf mathematische Korrektheit.

Um abschließend anhand der Tabelle 4.4 festzustellen, welches Netz die drei geforderten Kriterien erfüllt und für alle folgenden Simulationen genutzt werden soll, wird wie folgt vorgegangen: Für alle vier Methoden wird überprüft, ob für jeweils beide Modelle die Relationen $\supset$ und $\cap$ in der Tabelle 4.4 zutreffen. Ist das der Fall, wird das am feinsten aufgelöste Netz gewählt, das die Relationen erfüllt. In dieser Netzstudie ist das ausschließlich das Netz, das auf Basis eines R5 Netzes im Bereich des Sekundärpartikels mit einem Faktor von 0,35 skaliert ist. Diese Netzeinstellungen werden nun gewählt, und die Vorstudie C3 wird mit diesen Vernetzungsparametern erneut durchgeführt. Anschließend werden die mit dem neuen Netz berechneten Werte des Lithiierungsgrades gegen die entsprechenden Werte aufgetragen, die mit dem ursprünglichen Netz der Vorstudie durchgeführt wurden. Auf diese Weise ergibt sich die Abbildung 4.13. Hier ist zusätzlich die gepunktete Linie gleicher x- und y-Werte eingezeichnet. Im Wesentlichen lassen sich drei Merkmale erkennen. Der überwiegende Teil der 128 Simulationen liegt fast auf der gepunkteten Linie gleicher Werte – d.h. mit beiden Netzen werden annähernd identische Simulationsergebnisse erzielt. Zweitens ist zu erkennen, dass 28 Datenpunkte auf der y-Achse liegen. Bei diesen Punkten

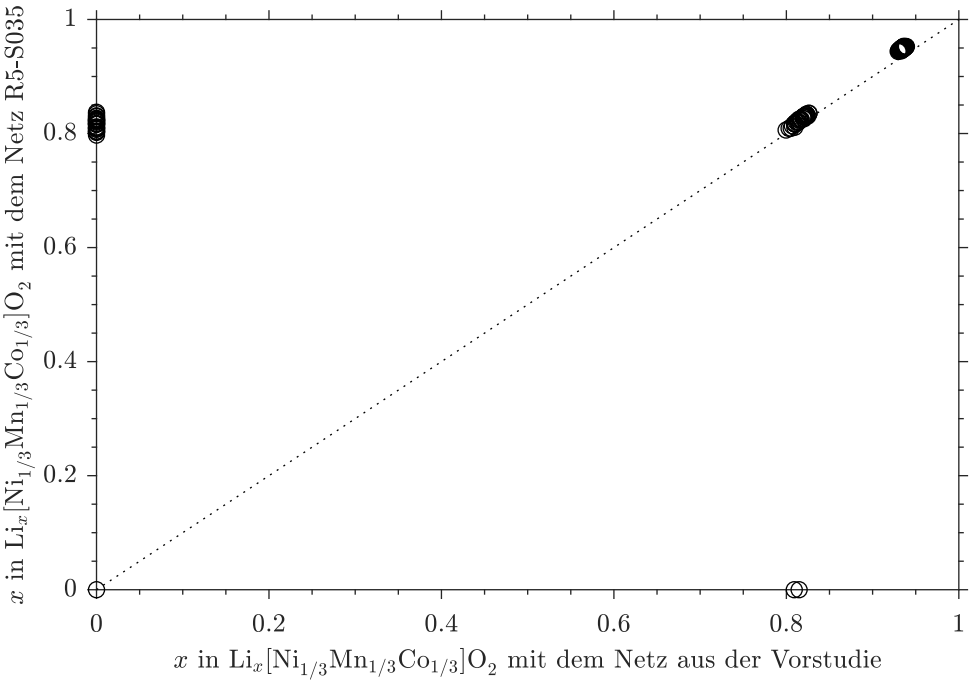


Abbildung 4.13: Vergleich zwischen dem präferierten Netz R5-S035 aus der Netzstudie und dem Netz der Vorstudie anhand des Parametersatzes gemäß der Vorstudie 3

sind die entsprechenden Simulationen mit dem Netz aus der Vorstudie nicht konvergiert. Als Letztes zeigt sich, dass nur drei Punkte auf der x-Achse liegen und somit nur drei Simulationen mit den R5-S035 Netzeinstellungen aus der Netzstudie nicht konvergiert sind. Mit dieser abschließenden Untersuchung, die mehr als nur die zwei Extremalfälle umfasst, ergibt sich, dass das ermittelte Netz aus dieser Netzstudie auch sinnvoll auf ein breiteres Spektrum an Modellen übertragen werden kann und zuverlässigere Simulationsergebnisse liefert als das Netz aus der Vorstudie. Den Ergebnissen der Netzstudie entsprechend, wird für alle folgenden Simulationen das Netz R5-S035 verwendet.

4.3 Sensitivitätsanalyse zur Identifikation von Trends

Aufbauend auf den beschriebenen Methoden aus dem Abschnitt 2.3, wird in diesem Kapitel eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt. Dabei ist das Ziel, das Verhalten des Modells zu untersuchen, einflussreiche Parameter von denjenigen geringen Einflusses zu differenzieren und mögliche Trends zu erkennen. Wie bei der Netzstudie wird auch in diesem Abschnitt der Lithiierungsgrad (d.h. durchschnittliches x in $Li_x[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}]O_2$ beim Erreichen der Abschaltspannung von 3,0 V) als Zielvariable und somit als Maß für die elektrochemische Performance betrachtet.

Tabelle 4.5: Parametersätze der unterschiedlichen Simulationschargen. Jede Parameterkombination wird mit 10 verschiedenen Realisierungen der jeweiligen Orientierungsverteilung durchgeführt.

Charge	Orientierungs-verteilung	$d_{s,11}$, $d_{s,22}$ 1e15m^{-2}s^{1}	$d_{s,33}$ 1e16m^{-2}s^{1}	C-Rate	Radius µm^{-1}	Anzahl Segmente in Richtung r (n_r)	θ (n_θ)	ϕ (n_ϕ)
C10	zufällig	[2, 20, 200, 2000]	2	[0,1, 1, 5]	[3, 5]	[3, 4]	[10, 18]	[9, 12]
C11	EBSD	[2, 20, 200, 2000]	2	[0,1, 1, 5]	[3, 5]	[3, 4]	[10, 18]	[9, 12]
C12	zufällig	[2, 20, 200, 2000]	[10, 2, 0,4]	[0,1, 1, 5]	[3, 5]	4	18	12
C13	EBSD	[2, 20, 200, 2000]	[10, 2, 0,4]	[0,1, 1, 5]	[3, 5]	4	18	12

4.3.1 Datensätze

Für die Sensitivitätsanalysen dieser Arbeit sind vier Simulationschargen mit dem Modell aus dem Abschnitt 4.1 und dem präferierten Netz aus dem Kapitel 4.2 durchgeführt worden. Die Datensätze, die sich aus den vier Chargen ergeben, resultieren aus einem vollfaktoriellen Versuchsdesign, das sich aus den jeweiligen Parametersätzen in der Tabelle 4.5 ergibt. Dabei wurden zusätzlich für jede Parameterkombination 10 Realisierungen der jeweiligen Orientierungsverteilung berechnet. Die Sensitivitätsanalyse wird dabei für die drei C-Raten separat betrachtet, sodass die Varianzanalyse (ANOVA) insgesamt an $4 \times 3 = 12$ Datensätzen angewendet wird. Für die Chargen C10 und C11 wurden je C-Rate 640 Simulationen durchgeführt und für die Chargen C12 und C13 je C-Rate 240. Dabei gibt es eine Schnittmenge zwischen den Chargen C10 und C12 bzw. C11 und C13, sodass der Simulationsaufwand reduziert werden konnte. Von den 1920 Parameterkombinationen der Chargen C10 und C11 sind insgesamt $640+631+614 = 1885$ bzw. $640+637+623 = 1900$ Simulationen konvergiert. Bei den Parameterkombinationen der Chargen C12 und C13 sind $240+236+223 = 699$ bzw. $240+239+233 = 712$ von jeweils 720 Simulationen konvergiert.

In der Tabelle 4.5 ist in der ersten Spalte die Bezeichnung aufgelistet, wie die unterschiedlichen Parameterkombinationen beziehungsweise die daraus resultierenden Chargen genannt werden. Die kristallographische Orientierungsverteilung der verschiedenen Simulationen kann entweder zufällig gewählt sein oder der mittels EBSD gemessener Statistik (siehe Abschnitt 3.4.2) entsprechen. Dabei nimmt die Orientierungsverteilung insgesamt 10 unterschiedliche Realisierungen der jeweiligen Verteilung an. Die $d_{s,11}$ und $d_{s,22}$ Einträge des Diffusionstensors sind immer identisch und variieren dabei in vier Stufen zwischen $2 \times 10^{-15}\,\mathrm{m}^2/\mathrm{s}$ und $2 \times 10^{-12}\,\mathrm{m}^2/\mathrm{s}$. Die Werte sind dabei so gewählt, dass sie ein großes Spektrum darstellen und Werte abdecken, die für NMCs unterschiedlicher Stöchiometrien gemessen wurden [58, 81]. Ansonsten ist das Modell grundsätzlich mit Materialparametern von NMC111 parametrisiert. Der $d_{s,33}$ Eintrag des Diffusionstensors nimmt Werte von $1 \times 10^{-15}\,\mathrm{m}^2/\mathrm{s}$, $2 \times 10^{-16}\,\mathrm{m}^2/\mathrm{s}$ und $4 \times 10^{-17}\,\mathrm{m}^2/\mathrm{s}$ an. Die Werte sind so gewählt, dass in jedem Fall ein anisotroper Diffusionstensor resultiert, bei dem die Diffusion in der Ebene der ersten beiden Basisvektoren größer ist als in Richtung des dritten Basisvektors. Insgesamt variieren die Werte um einen Faktor von $5 \times 5 = 25$ und decken dementsprechend ebenfalls ein großes Intervall ab. Bei den Simulationen werden Entladeströme als Randbedingung festgelegt, die C-Raten von 0,1, 1,0 und 5,0 entsprechen. Somit ist eine Bandbreite ab-

Tabelle 4.6: Datensätze für die Sensitivitätsanalysen

Datensatz	Charge	C-Rate
D01	C10	0,1
D02		1,0
D03		5,0
D04	C11	0,1
D05		1,0
D06		5,0
D07	C12	0,1
D08		1,0
D09		5,0
D10	C13	0,1
D11		1,0
D12		5,0

gedeckt, die auch im automobilen Betrieb realistisch ist. Die 12 Datensätze, die sich aus den vier Simulationschargen und den jeweils drei C-Raten ergeben und anhand derer die Sensitivitätsanalysen durchgeführt werden, sind in der Tabelle 4.6 aufgelistet. Bei Kathoden aus polykristallinen NMC Partikeln werden in der Regel Sekundärpartikel mit einem Durchmesser von circa 10 µm verwendet [45, 58, 76, 71, 63]. Da der Lithiumtransport im Sekundärpartikel stark von den Diffusionspfaden und somit auch von der Größe des Partikel abhängt, wird in den Parameterkombinationen neben einem Radius von 5 µm auch noch ein Radius von 3 µm betrachtet. Um die Anzahl der Gesamtsimulationen zu reduzieren, sind insgesamt nur zwei Radien gewählt worden. Dabei wurde bewusst ein eher kleines Partikel gewählt, da zu vermuten ist, dass der Einfluss der Diffusivität und der kristallographischen Orientierungen auf das Diffusionsverhalten mit kleineren Radien eher abnimmt. Trends, die bei kleinen und mittleren Radien zu beobachten sind, sollten auch bei großen Partikeln zu beobachten sein. Würden stattdessen nur große Partikel betrachtet werden, könnten manche Effekte bei kleinen Partikeln nicht mehr nennenswert ausgeprägt sein. Schließlich wird in den Parametersätzen die Segmentierung des Sekundärpartikels in Primärpartikel variiert. Dabei beträgt die Anzahl der Segmente in Richtung von r, θ und ϕ 3 und 4, 10 und 18 bzw. 9 und 12. Aus der gröbsten Segmentierung resultieren $3 \times 10 \times 9 + 1 = 271$ Segmente, während aus der feinsten Aufteilung $4 \times 18 \times 12 + 1 = 865$ Segmente hervorgehen. Die Segmentierung wird verändert, da unterschiedlich große Segmente die Diffusionswege beeinflussen können, und da die statistischen Abweichungen von der zu realisierenden Orientierungsverteilung von der Anzahl der Segmente abhängt.

Für jede Simulation wird der durchschnittliche Lithiierungsgrad des Sekundärpartikels für den Zeitpunkt des Erreichens der unteren Abschaltspannung von 3,0 V bestimmt. Er gibt den Grad der Ausnutzung des Aktivmaterialpartikels an und liefert somit wesentliche Informationen über das Lithiierungsverhalten des Partikels. Aus diesem Grund dient der Lithiierungsgrad in der vorliegenden Sensitivitätsanalyse als

Zielvariable der ANOVA. In der Abbildung 4.14 sind die Datensätze D02, D05, D08 und D11 visualisiert. Dabei wird die jeweilige Menge der Datenpunkte entsprechend der Anzahl der variierten Faktoren mehrfach abgebildet und nach den Ausprägungen der Faktorlevel differenziert. Zudem werden über alle Abbildungen hinweg die Datenpunkte unterschiedlicher, zugrunde liegender $d_{\mathrm{s},11}$ bzw. $d_{\mathrm{s},22}$ Einträge des Diffusionstensors farblich verschieden dargestellt. Diese Art der Darstellung soll ein gutes Erfassen der der ANOVA zugrunde liegenden Datenmenge ermöglichen. Die entsprechenden Visualisierungen der weiteren Datensätze für C-Raten von 0,1 und 5,0 sind im Anhang in den Abbildungen A.37 bzw. A.38 zu finden.

4.3.2 Auswertung

Vor der Durchführung der Sensitivitätsanalyse wird mittels Anderson-Darling-Tests [136, 137] überprüft, ob die Residuen der Datensätze normalverteilt sind und somit die im Abschnitt 2.3.2 beschriebenen Voraussetzungen erfüllen. Für die 12 unterschiedlichen Datensätze ergeben sich die Residuen aus den Abweichungen des Lithiierungsgrades vom Mittelwert der jeweiligen 10 Realisierungen der Orientierungsverteilung einer jeden Parameterkombination (vierter Term der Gleichung (2.9) auf der rechten Seite).

Anschließend wird für alle Datensätze D01 bis D12 die ANOVA durchgeführt. Dazu wird in MATLAB® die Funktion `anovan` so verwendet, dass nicht nur lineare Terme der einzelnen Faktoren berücksichtigt, sondern alle möglichen Wechselwirkungsterme berechnet und ausgewertet werden. Die resultierenden Summenquadrate (siehe Abschnitt 2.3.2 und speziell Tabelle 2.2) werden anschließend analog zu den Sobol-Indices (siehe Gl. 2.7) normiert. Dadurch lässt sich die Sensitivität des Modells hinsichtlich der verschiedenen Faktoren bzw. Parameter für die unterschiedlichen Datensätze direkt miteinander vergleichen. Diese Normierung der Summenquadrate ist bei der ANOVA nicht üblich, da die ANOVA normalerweise genutzt wird, um die Signifikanz von Faktoren zu beurteilen und die Berechnung der Summenquadrate dabei nur ein Zwischenschritt ist. Im vorliegenden Fall wird die ANOVA jedoch insbesondere für die Analyse der Sensitivitäten genutzt, sodass die Summenquadrate analog zu den Sobol-Indices gemäß

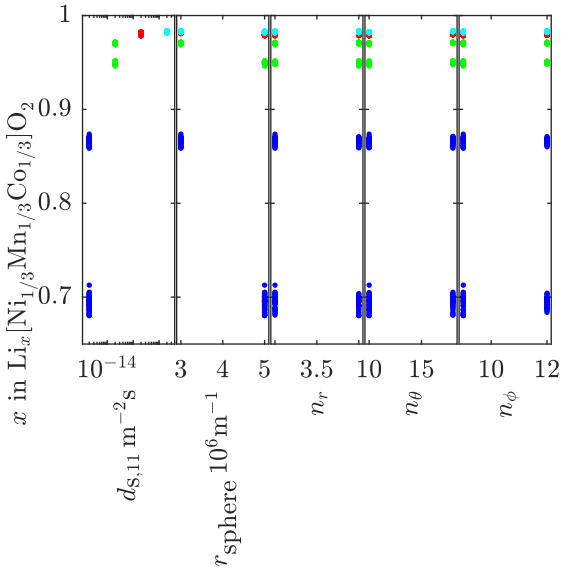
$$\frac{SS_{\mathrm{a}} + SS_{\mathrm{b}} + SS_{\mathrm{ab}} + SS_{\mathrm{r}}}{SS_{\mathrm{t}}} = 1 \tag{4.42}$$

(o. B. d. A. für eine zweifaktorielle ANOVA entsprechend der Tabelle 2.2) normiert werden und entsprechend Sensitivitätsindices S für die einzelnen Faktoren und deren Wechselwirkungen resultieren, wie beispielsweise

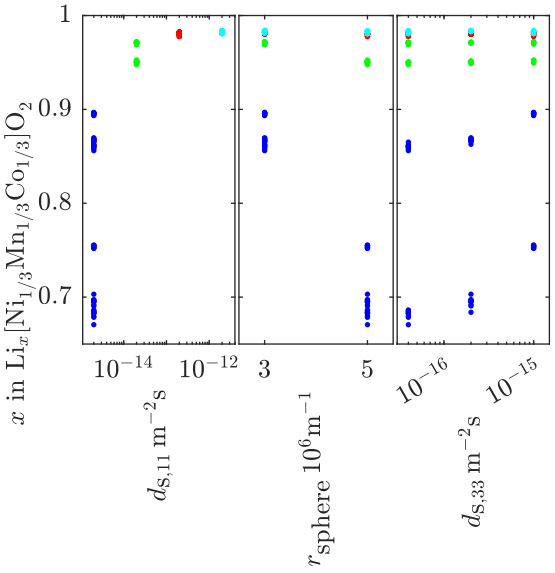
$$S_{\mathrm{a}} = \frac{SS_{\mathrm{a}}}{SS_{\mathrm{t}}} \tag{4.43}$$

für den Faktor X_{a}.

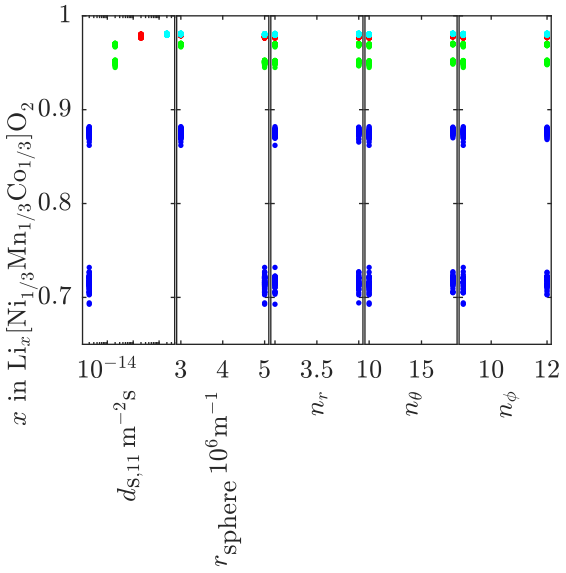
Schließlich wird der Tukey-Kramer-Test gemäß dem Abschnitt 2.3.3 als multipler Mittelwertvergleich für Faktoren angewendet, die gemäß der ANOVA eine hohe Sensitivität aufweisen. Auf diese Weise kann untersucht werden, ob sich die Mittelwerte



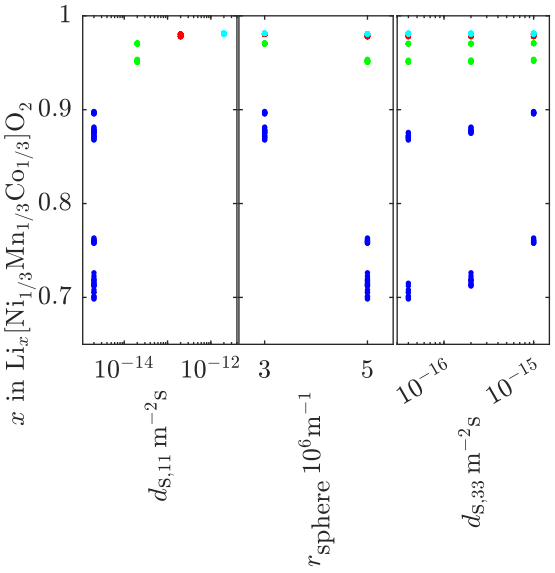
(a) Datensatz D02



(b) Datensatz D08



(c) Datensatz D05



(d) Datensatz D11

Abbildung 4.14: Darstellung der Datensätze D02, D05, D08 und D11 differenziert nach den Ausprägungen der unterschiedlichen Faktoren. In Blau, Grün, Rot und Cyan sind diejenigen Datenpunkte eingefärbt, denen eine $d_{\mathrm{s},11}$ Diffusivität von 2×10^{-15}, 2×10^{-14}, 2×10^{-13} bzw. 2×10^{-12} zugrunde liegt.

Tabelle 4.7: Mittels Anderson-Darling-Tests wird die Nullhypothese (H_0) statistisch überprüft, dass ein Datensatz einer normalverteilten Grundgesamtheit entstammt. Bei dem Test gibt der p-Wert die Wahrscheinlichkeit an, dass die Nullhypothese fälschlicherweise abgelehnt wird. Unterschreitet der p-Wert eines Tests das Signifikanzlevel von 0,05, wird die Nullhypothese erfolgreich abgelehnt und in der entsprechenden $\neg H_0$-Spalte wird der Boolesche Wert 1 eingetragen – die Nullhypothese wird erfolgreich abgelehnt. Dementsprechend ist bei allen Datensätzen D01 bis D12 davon auszugehen, dass sie nicht einer Normalverteilung entstammen.

	D01	D02	D03	D04	D05	D06	D07	D08	D09	D10	D11	D12
		C10			C11			C12			C13	
	0,1 C	1,0 C	5,0 C	0,1 C	1,0 C	5,0 C	0,1 C	1,0 C	5,0 C	0,1 C	1,0 C	5,0 C
p-Wert	5×10^{-4}	5×10^{-4}	5×10^{-4}	5×10^{-4}	5×10^{-4}	5×10^{-4}	5×10^{-4}	5×10^{-4}	5×10^{-4}	5×10^{-4}	5×10^{-4}	5×10^{-4}
$\neg H_0$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

der Zielvariablen einzelner Faktorlevel signifikant voneinander unterscheiden, und insbesondere, ob sich mögliche Trends für den Lithiierungsgrad offenbaren.

4.3.3 Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden die Ergebnisse hinsichtlich des Tests auf Normalverteilung, der Sensitivität des Modells und der Identifikation von Trends getrennt voneinander erläutert und diskutiert. Dabei werden jeweils die 12 Datensätze aus der Tabelle 4.6 betrachtet.

Test auf Normalverteilung der Residuen

In der Tabelle 4.7 sind die Ergebnisse des Anderson-Darling-Tests eingetragen. Bei diesem statistischen Test wird die Nullhypothese (H_0) überprüft, die besagt, dass der untersuchte Datensatz einer normalverteilten Grundgesamtheit entstammt. Der p-Wert gibt dabei die Wahrscheinlichkeit an, dass die Nullhypothese fälschlicherweise abgelehnt wird, und wird als Irrtumswahrscheinlichkeit bezeichnet. Im vorliegenden Fall wird ein Signifikanzlevel von 0,05 gewählt, sodass eine maximale Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 % zugelassen wird. Bei allen Datensätzen D01 bis D12 liegt der berechnete p-Wert eindeutig unterhalb des Signifikanzlevels, sodass in allen Fällen die Nullhypothese erfolgreich abgelehnt wird, und dementsprechend in der Zeile $\neg H_0$ der Tabelle 4.7 der Boolesche Wert 1 eingetragen ist. Mittels Anderson-Darling-Tests kann somit statistisch festgestellt werden, dass die Residuen der untersuchten Datensätze *nicht* normalverteilt sind.

Wie im Abschnitt 2.3.2 erläutert, wird die Notwendigkeit der Normalverteilung der Residuen für die korrekte Anwendung der ANOVA in der Literatur kontrovers diskutiert. Dabei beziehen sich die Diskussionen auf den Teil der ANOVA, bei dem mithilfe des F-Tests die Signifikanz der Faktoren gegenüber den Schwankungen der Residuen beurteilt wird. Dieser Test wird in den vorliegenden Untersuchungen jedoch nicht durchgeführt. Stattdessen wird mittels der Summenquadrate die Sensitivität des Modells untersucht, die unabhängig von der Verteilungsfunktion der Residuen ist. Die

Abweichung der Verteilung der Residuen von einer Normalverteilung stellt daher keine Einschränkung für die folgende Untersuchung der Sensitivität dar.

Für die Anwendung des Tukey-Kramer-Tests als multiplen Mittelwertvergleich der einzelnen Faktorlevel wird ebenfalls eine Normalverteilung der Residuen vorausgesetzt. Diese Voraussetzung ist notwendig, damit die studentische Intervallverteilung zuverlässig auf den Datensätzen angewendet und ein resultierendes Vertrauensintervall bestimmt werden kann (siehe Abschnitt 2.3.3). Da diese Voraussetzung des Tukey-Kramer-Tests jedoch nicht erfüllt ist, sind die Konfidenzintervalle des multiplen Mittelwertvergleichs im später folgenden Teil zur Identifikation von Trends nicht verlässlich. Nichtsdestotrotz liefern die Konfidenzintervalle Anhaltspunkte, inwieweit sich die Mittelwerte der einzelnen Faktorlevel unterscheiden. Diese Unsicherheit muss jedoch bei der Interpretation der Ergebnisse berücksichtigt werden.

Der Signifikanztest der ANOVA und der Tukey-Kramer-Test werden beispielsweise auch bei medizinischen Versuchsreihen angewendet, sodass ein hohes Maß an Genauigkeit und Verlässlichkeit geboten ist. Bezeichnet ein Faktor zum Beispiel die Behandlungsart und die Faktorlevel sind etwa „Medikament A“, „Medikament B“ und „Placebo“, dann muss bei der ANOVA der F-Test zuverlässig angewendet werden können, um die Signifikanz des Faktors beurteilen zu können. Um signifikante Unterschiede in der Wirkung der verschiedenen Faktorlevel zu identifizieren, findet der Tukey-Kramer-Test für normalverteilte Datensätze Anwendung. Im medizinischen Kontext ist somit besonders auf die Erfüllung der Voraussetzungen – und daher auf die Normalverteilung der Residuen – zu achten. Bei der vorliegenden Arbeit wird der Tukey-Kramer-Test mit der Zielsetzung angewendet, Trends und grundsätzliche Abhängigkeiten zu identifizieren. Der Signifikanztest wird dementsprechend nicht so eng ausgelegt, da zudem Unsicherheiten in der Modellierung des Sekundärpartikels und in der Bestimmung der Materialeigenschaften die statistische Auswertung der simulierten Datensätze überlagern.

Sensitivität des Modells

Zunächst wird die im Abschnitt 2.3.2 erläuterte ANOVA für alle 12 Datensätze angewendet. Auf diese Weise wird die Gesamtvarianz des jeweiligen Datensatzes in Anteile zerlegt, die auf einzelne Faktoren sowie Wechselwirkungen von Faktoren zurückzuführen sind. In Relation zur Varianz der Residuen kann zudem über den F-Test die Signifikanz der Faktoren und deren Wechselwirkungen beurteilt werden. Entsprechend resultieren die typischen ANOVA Tabellen, wie sie beispielsweise für den Datensatz D11 in der Tabelle 4.8 zu sehen ist. Für die weiteren Datensätze sind die Tabellen im Anhang zu finden (siehe Tab. A.7 bis A.17). Im Abschnitt 2.3.2 sind die einzelnen Einträge der Tabelle ausführlich erläutert. Für die Sensitivitätsanalyse wird ausschließlich die Spalte der Summenquadrate SS verwendet, wobei sie gemäß der Vorgehensweise bei den Sobol-Indices (siehe Abschnitt 2.3.1 und 4.3.2) in einem nächsten Schritt normiert werden.

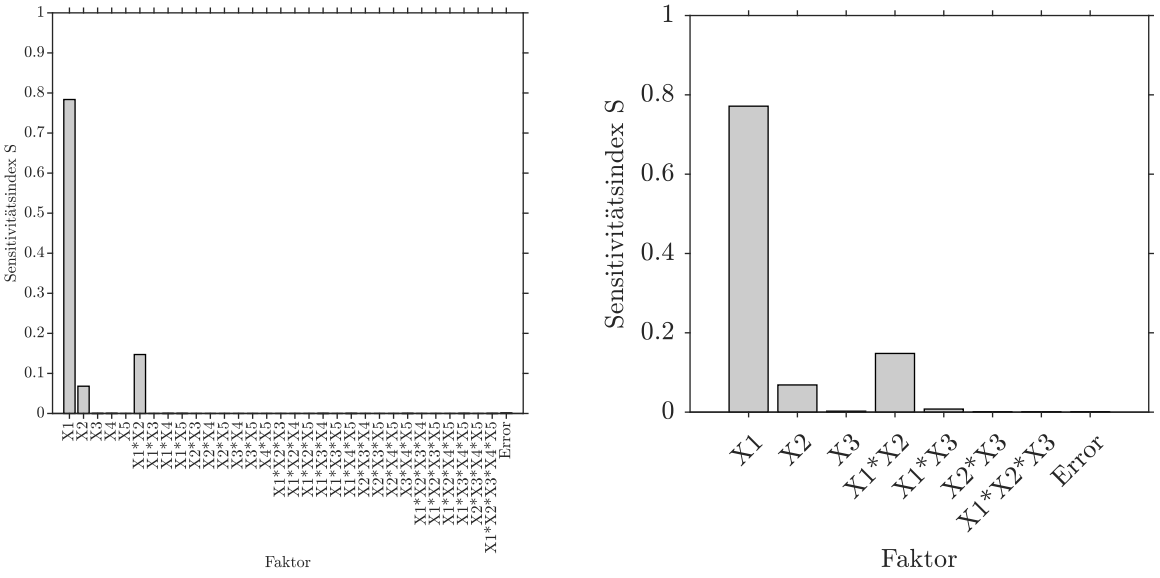
Die Umrechnung der Summenquadrate als normierte Sensitivitätsindices (analog zu Gl. 4.43) und die Darstellung als Balkendiagramme ergeben beispielsweise für die Datensätze D5 und D11 die Graphiken in der Abbildung 4.15. Sie zeigen jeweils typi-

Tabelle 4.8: ANOVA Tabelle für den Datensatz D11. Es werden folgende Abkürzungen verwendet: Summenquadrate (SS), Freiheitsgrad (df) und mittleres Summenquadrat (MS). Zudem sind F die berechnete F-Statistik und α die Wahrscheinlichkeit des Alphafehlers einer fälschlich abgelehnten Nullhypothese. Das Symbol $\times$ kennzeichnet die Wechselwirkung zwischen einzelnen Faktoren.

Quelle	Faktor gem. Abb. 4.15(b)	SS	df	MS	F	α
$d_{\mathrm{s},11}$	$X1$	1.2601	3	0.4200	$1.4528e+05$	0
r_{sphere}	$X2$	0.1120	1	0.1120	$3.8732e+04$	$1.0e-244$
$d_{\mathrm{s},33}$	$X3$	0.0040	2	0.0020	687.5	$3.9e-94$
$d_{\mathrm{s},11} \times r_{\mathrm{sphere}}$	$X1*X2$	0.2417	3	0.0806	$2.7867e+04$	$3.5e-278$
$d_{\mathrm{s},11} \times d_{\mathrm{s},33}$	$X1*X3$	0.0127	6	0.0021	730.0	$6.0e-140$
$r_{\mathrm{sphere}} \times d_{\mathrm{s},33}$	$X2*X3$	$6.2e-04$	2	$3.1e-04$	107.7	$4.0e-33$
$d_{\mathrm{s},11} \times r_{\mathrm{sphere}} \times d_{\mathrm{s},33}$	$X1*X2*X3$	0.0018	6	$2.9e-04$	101.0	$9.1e-60$
Residuum	Error	$6.2e-04$	215	$2.9e-06$	–	–
Gesamt		1.6334	238	–	–	–

sche qualitative Merkmale, die auf alle Datensätze der Simulationschargen C10 und C11 beziehungsweise C12 und C13 zutreffen. So ist zu erkennen, dass das Modell fast ausschließlich sensitiv gegenüber den Faktoren $d_{\mathrm{s},11}$ und r_{sphere} sowie deren Wechselwirkung $d_{\mathrm{s},11} \times r_{\mathrm{sphere}}$ ist. Die Summe dieser drei Sensitivitätsindices ist in allen 12 Fällen fast 1, sodass die Varianz im jeweiligen Datensatz nahezu ausschließlich auf die Variation dieser beiden Faktoren und deren Wechselwirkung zurückzuführen ist. Anhand der Größenordnungen der Einträge in der Spalte der Summenquadrate SS in den Tabellen A.7 bis A.17 ist zu erkennen, dass dies auf alle Datensätze zutrifft. Dementsprechend sind in der Abbildung 4.16 für alle 12 Datensätze die drei Sensitivitätsindices $S_{d_{\mathrm{s},11}}$, $S_{r_{\mathrm{sphere}}}$ und $S_{d_{\mathrm{s},11} \times r_{\mathrm{sphere}}}$ graphisch dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die jeweilige Summe der drei genannten Sensitivitätsindices fast 1 erreicht. Zusätzlich ist in den Abbildungen 4.16(c) und 4.16(d) der Sensitivitätsindex $S_{d_{\mathrm{s},33}}$ aufgetragen, weil im folgenden Abschnitt 4.4 der anisotrope Diffusionsprozess im Fokus steht und der Einfluss des Parameters $d_{\mathrm{s},33}$ daher von Interesse ist.

Aufgrund der Tatsache, dass sich in den Abbildungen 4.16(a) und 4.16(b) die drei dargestellten Sensitivitätsindices für die unterschiedlichen Entladeraten jeweils fast exakt zu 1 aufsummieren, und aufgrund der wesentlich kleineren Größenordnungen der Summenquadate für die verbleibenden Faktoren und deren Wechselwirkungen in den Tabellen A.7 bis A.12 ist festzustellen, dass der Grad der Segmentierung für die getesteten Parameterkombinationen keinen relevanten Einfluss auf den Lithiierungsgrad hat. In den Simulationschargen C10 und C11 mit den Faktoren n_r, n_θ und n_ϕ nimmt die Anzahl der Segmente, in die die Sphäre unterteilt wird, Werte von 271, 361, 481, 487, 649 und 865 an. Gemäß der Gleichung 4.13 wird die Anzahl der Primärpartikel innerhalb eines Sekundärpartikels mit 8000 abgeschätzt, sodass die simulierte Anzahl der Primärpartikel bei der feinsten Segmentierung etwa eine Größenordnung kleiner ist als im realen Partikel. Dies ist notwendig, damit das Modell mit einem nummerisch akzeptablen Rechenaufwand gelöst werden kann. Da für die gewählten Grade der Segmentierung jedoch keine nennenswerte Sensitivität des Modells hinsichtlich der Faktoren n_r, n_θ und n_ϕ festzustellen ist, kann abgeschätzt werden, dass auch eine



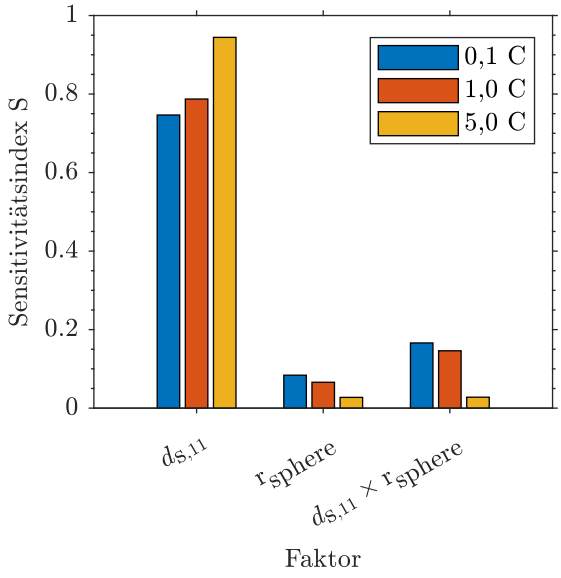
(a) Datensatz D05. Die Bedeutung aller Faktoren ist der Tabelle A.11 zu entnehmen.

(b) Datensatz D11. Die Bedeutung aller Faktoren ist der Tabelle 4.8 zu entnehmen.

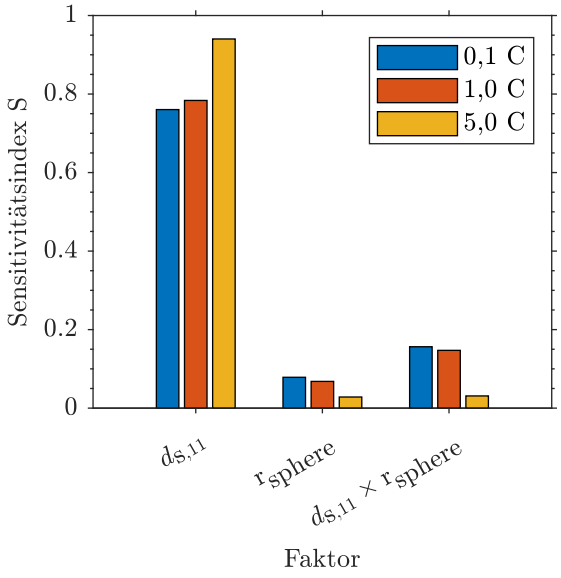
Abbildung 4.15: Darstellung der Summenquadrate als normierte Sensitivitätsindices, wobei auf der x-Achse alle Faktoren sowie deren mögliche Wechselwirkungen aufgeführt sind. Für beide Abbildungen (a) und (b) entsprechen die Faktoren $X1$, $X2$ und $X1 * X2$, die die höchsten Sensitivitätsindices aufweisen, den Parametern $d_{\mathrm{s},11}$, r_{sphere} bzw. $d_{\mathrm{s},11} \times r_{\mathrm{sphere}}$.

realitätsnähere Segmentierung zu keinen fundamental anderen Simulationsergebnissen führen würde. Diese Ergebnisse aus den Simulationschargen C10 und C11 rechtfertigen auch die Wahl nur einer konstanten Segmentierung für die Chargen C12 und C13. Auf diese Weise kann der Simulationsaufwand aufgrund einer geringeren Anzahl an Parameterkombinationen reduziert werden, und der Faktor $d_{\mathrm{s},33}$ kann in den Chargen C12 und C13 zusätzlich variiert und untersucht werden.

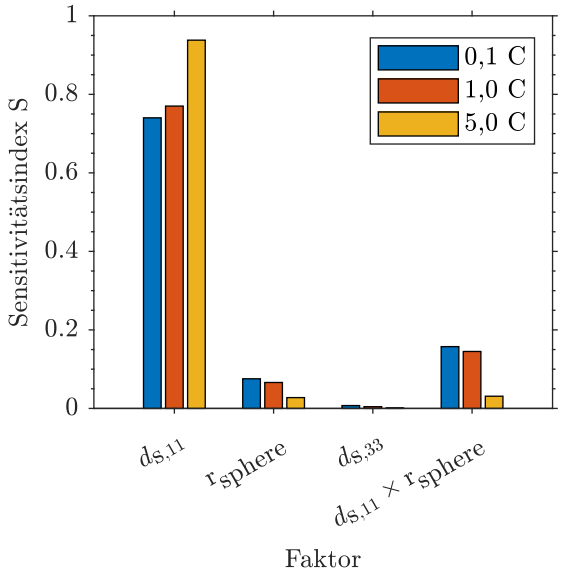
Anhand der Ergebnisse der ANOVA für die Simulationschargen C12 und C13 (siehe Tab. A.13 bis A.17) und den entsprechenden Sensitivitätsindices in den Abbildungen 4.16(c) und 4.16(d) ist zu erkennen, dass der Faktor $d_{\mathrm{s},33}$ in dem Modell keinen wesentlichen Einfluss hat. Obwohl sowohl die Spanne der Entladerate von 0,1 C bis 5,0 C als auch das Intervall, in dem der Faktor $d_{\mathrm{s},33}$ ($4 \cdot 10^{-17}\,\mathrm{m^2 s^{-1}}$, $2 \cdot 10^{-16}\,\mathrm{m^2 s^{-1}}$, $1 \cdot 10^{-15}\,\mathrm{m^2 s^{-1}}$) variiert wird, sehr groß sind, wird der berechnete Lithiierungsgrad des Sekundärpartikels fast ausschließlich durch die Faktoren $d_{\mathrm{s},11}$ und r_{sphere} sowie deren Wechselwirkung $d_{\mathrm{s},11} \times r_{\mathrm{sphere}}$ bestimmt. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass gemäß der Parametrisierung der Datensätze (siehe Tab. 4.5) für unterschiedliche Werte $d_{\mathrm{s},11}$ bzw. $d_{\mathrm{s},22}$ die Werte für $d_{\mathrm{s},33}$ gleich bleiben und somit das Verhältnis zwischen den unterschiedlichen Einträgen des Diffusionstensors um Größenordnungen variiert. Bei genauerer Betrachtung des Lithiierungsgrades in Abhängigkeit vom Faktor $d_{\mathrm{s},33}$ (jeweils rechtes Koordinatensystem der Abbildungen 4.14, A.37 und A.38) ist für die Chargen C12 und C13 zu erkennen, dass der Lithiierungsgrad für $d_{\mathrm{s},11} = d_{\mathrm{s},22} = 2 \times 10^{-15}\,\mathrm{m^2 s^{-1}}$ mit zunehmendem $d_{\mathrm{s},33}$ steigt. Dagegen ist für die wei-



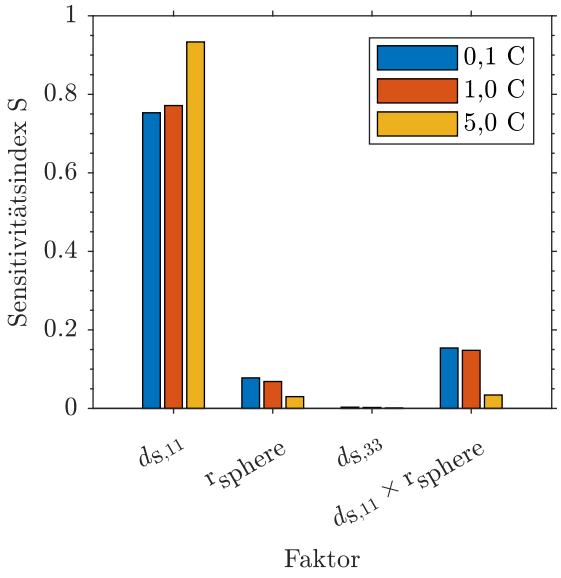
(a) Datensätze D01, D02 und D03



(b) Datensätze D04, D05 und D06



(c) Datensätze D07, D08 und D09



(d) Datensätze D10, D11 und D12

Abbildung 4.16: Säulendiagramm der Sensitivitätsindices für die Faktoren $d_{s,11}$, r_{sphere}, $d_{s,33}$ und $d_{s,11} \times r_{sphere}$ für die Datensätze D01 bis D12

teren, größeren Diffusivitäten von $d_{s,11}$ bzw. $d_{s,22}$ keine signifikante Änderung des Lithiierungsgrades bei variierendem $d_{s,33}$ ersichtlich.

Während für $d_{s,11} = d_{s,22} = 2 \times 10^{-15}\,\mathrm{m^2 s^{-1}}$ das Verhältnis zwischen $d_{s,11}$ und $d_{s,33}$ ($4 \cdot 10^{-17}\,\mathrm{m^2 s^{-1}}$, $2 \cdot 10^{-16}\,\mathrm{m^2 s^{-1}}$, $1 \cdot 10^{-15}\,\mathrm{m^2 s^{-1}}$) Werte von 2, 10 und 50 annimmt, steigt das Verhältnis für die weiteren Werte von $d_{s,11}$ ($2 \cdot 10^{-14}\,\mathrm{m^2 s^{-1}}$, $2 \cdot 10^{-13}\,\mathrm{m^2 s^{-1}}$, $2 \cdot 10^{-12}\,\mathrm{m^2 s^{-1}}$) zu $d_{s,33}$ von 20 bis auf 50.000. Da der Unterschied viele Größenordnungen beträgt, ist es für größere Werte von $d_{s,11}$ plausibel, dass schnell ein Verhältnis erreicht wird, in dem der Lithiierungsgrad abhängig von $d_{s,33}$ konvergiert und kein signifikanter Unterschied mehr resultiert. Aus dieser Überlegung heraus erscheint es sinnvoll, für zukünftige Parameterstudien das Verhältnis von $d_{s,11}$ zu $d_{s,33}$ als einen Faktor zu variieren, anstatt absolute Werte für $d_{s,33}$ festzulegen. Gemäß Abschnitt 1.4.1 ist davon auszugehen, dass die Diffusivität stark von der Zusammensetzung und möglichen Dotierungen beeinflusst wird. Dementsprechend sollten diese Einflüsse auch bei der Abschätzung des Verhältnisses zwischen den unterschiedlichen Einträgen des Diffusionstensors berücksichtigt beziehungsweise die Zusammenhänge systematisch untersucht werden, sodass die Kristallstruktur von NMC und damit der Diffusionstensor möglicherweise gezielt optimiert werden kann.

Anhand der Abbildung 4.16 sind für die Faktoren $d_{s,11}$ und r_{sphere} sowie deren Wechselwirkung $d_{s,11} \times r_{\mathrm{sphere}}$ qualitativ und quantitativ Trends zu erkennen, die unabhängig von der zugrunde liegenden Orientierungsverteilung, der Variation der Segmentierung sowie der Variation des $d_{s,33}$ Faktors sind. Für alle Datensätze D01 bis D12 ist zu erkennen, dass das Modell in den jeweiligen Definitionsbereichen des Parameterraums und für die unterschiedlichen Entladeraten am sensitivsten gegenüber dem Faktor $d_{s,11}$ bzw. $d_{s,22}$ ist. Der entsprechende Sensitivitätsindex reicht von 0,74 bis 0,94 und dominiert somit den resultierenden Lithiierungsgrad des Sekundärpartikels am stärksten. Außerdem hat für alle Datensätze die Wechselwirkung der Faktoren $d_{s,11} \times r_{\mathrm{sphere}}$ den zweitgrößten Einfluss (der entsprechende Sensitivitätsindex nimmt Werte in [0,03, 0,17] an), gefolgt vom Faktor r_{sphere}, dessen Sensitivitätsindex zwischen 0,03 und 0,08 variiert. Es zeigt sich somit eindeutig, dass der Diffusionstensor – insbesondere die $d_{s,11}$ und $d_{s,22}$ Einträge – das Simulationsergebnis des Modells hinsichtlich des Lithiierungsgrades des Sekundärpartikels am stärksten beeinflusst.

Anhand der Sensitivitätsindices in der Abbildung 4.16 ist der Trend zu beobachten, dass die Bedeutung des Faktors $d_{s,11}$ bzw. $d_{s,22}$ mit zunehmender C-Rate zunimmt, während der Einfluss des Faktors r_{sphere} und der Wechselwirkung $d_{s,11} \times r_{\mathrm{sphere}}$ bei steigender Entladerate abnimmt. Dabei ist zu erkennen, dass kein linearer Zusammenhang besteht, sondern dass die Bedeutung des Faktors $d_{s,11}$ bzw. $d_{s,22}$ bei einer Zunahme der Entladerate von 1,0 C auf 5,0 C sprunghaft zunimmt und der resultierende Lithiierungsgrad des Sekundärpartikels schließlich bei einer Entladerate von 5,0 C fast ausschließlich von der Diffusivität abhängt und der entsprechende Sensitivitätsindex $S_{d_{s,11}}$ Werte von über 0,93 annimmt.

Identifikation von Trends

Nachdem im vorherigen Abschnitt diejenigen Faktoren identifiziert wurden, die einen großen Sensitivitätsindex aufweisen und entsprechend das Simulationsergebnis über-

wiegend beeinflussen, wird im Folgenden untersucht, wie der Einfluss der entsprechenden Parameter ist. Dabei wird im Wesentlichen auf die Simulationen der Chargen C12 und C13 eingegangen, da sie alle wichtigen Abhängigkeiten aufzeigen. Bei den Chargen C10 und C11 wurde zusätzlich noch die Segmentierung des Sekundärpartikels variiert, die aber – wie bereits aufgezeigt – keinen nennenswerten Einfluss auf den finalen Lithiierungsgrad des Sekundärpartikels hat.

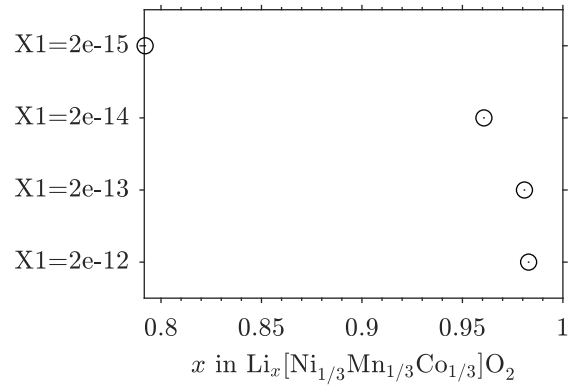
Zur Untersuchung der Abhängigkeiten des Lithiierungsgrades des Sekundärpartikels von den unterschiedlichen Faktoren werden der Mittelwert der jeweiligen Faktorlevel sowie das Vertrauensintervall mittels Tukey-Kramer-Verfahrens für den multiplen Mittelwertvergleich (siehe Abschnitt 2.3.3) berechnet. Beim Tukey-Kramer-Verfahren wird dabei ein Signifikanzlevel von 0,05 festgelegt, wobei dessen Genauigkeit – wie zu Beginn des Abschnitts 4.3.3 erläutert – aufgrund der Abweichung der Residuen von einer Normalverteilung nicht vollständig gegeben ist. Nichtsdestotrotz liefert die Betrachtung der Mittelwerte und der Vertrauensintervalle die Möglichkeit, Trends zu erkennen.

Im Allgemeinen zeigen die Diagramme in den Abbildungen 4.17 und 4.18 sowie im Anhang A.39 bis A.45 Ergebnisse des Tukey-Kramer-Verfahrens für den multiplen Mittelwertvergleich. Dabei sind jeweils auf der vertikalen Achse die Level eines Faktors bzw. eines Wechselwirkungsterms aufgelistet. Auf der horizontalen Achse ist der Lithiierungsgrad als Zielvariable aufgetragen und für jedes Level der Mittelwert sowie das mittels Tukey-Kramer-Tests berechnete Konfidenzintervall eingezeichnet. In der Abbildung 4.17 sind die Vertrauensintervalle jedoch so klein, dass sie kaum zu erkennen sind.

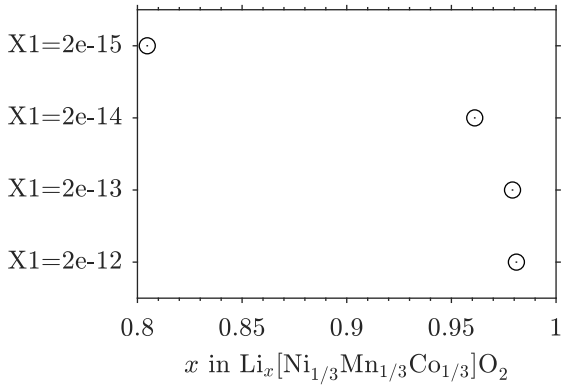
In den Abbildungen 4.17(a) und 4.17(b) sind für die Datensätze D08 bzw. D11 die Mittelwerte des berechneten finalen Lithiierungsgrades sowie die zugehörigen Vertrauensintervalle nach den $d_{\mathrm{s},11}$ Einträgen des Diffusionstensors aufgeschlüsselt. Es ist zu erkennen, dass für die Datensätze D08 und D11 der Lithiierungsgrad als Zielvariable jeweils gegen einen Wert von etwa 0.98 konvergiert. Dabei nimmt der Lithiierungsgrad zunächst sprunghaft um etwa 20 % zu, sobald die Diffusivität von $2 \times 10^{-15}\,\mathrm{m^2 s^{-1}}$ auf $2 \times 10^{-14}\,\mathrm{m^2 s^{-1}}$ steigt. Anschließend nimmt der Lithiierungsgrad nochmals um circa 2 % zu, wenn die Diffusivität um weitere zwei Größenordnungen steigt.

Für Entladeraten von 0,1 C und 5,0 C sind die entsprechenden Abbildungen im Anhang zu finden (siehe Abbildung A.39 und A.40). Es ist zu erkennen, dass für die beiden weiteren C-Raten qualitativ ein analoges Verhalten zu beobachten ist wie bei demjenigen mit einer Entladerate von 1,0 C. Quantitativ findet die Konvergenz für eine C-Rate von 0,1 C jedoch in einem sehr kleinen Intervall von [0,96, 0,98] statt. Während bei einer C-Rate von 5 die Mittelwerte für eine kleine Diffusivität Werte von etwa 0,47 annehmen, konvergieren sie mit zunehmender Diffusivität gegen einen Lithiierungsgrad von etwa 0,98. Ein qualitativ und quantitativ ähnliches Verhalten ist für die unterschiedlichen Entladeraten auch für die Chargen C10 und C11 in den Abbildungen A.41 bis A.43 zu erkennen.

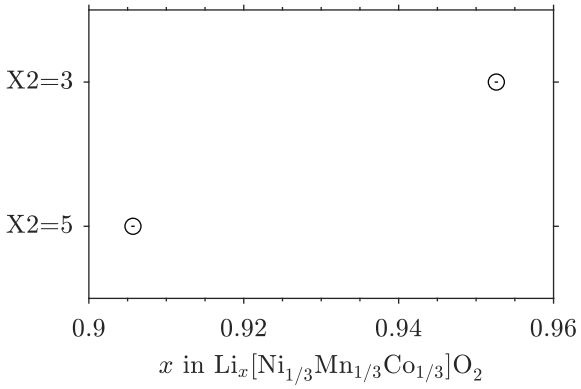
Der Einfluss des Partikelradius auf den Lithiierungsgrad ist für die Datensätze D08 und D11 in den Abbildungen 4.17(c) und 4.17(d) dargestellt. Da für die Datensätze nur zwei Radien gewählt wurden, lässt sich kein eindeutiger Trend beziehungsweise



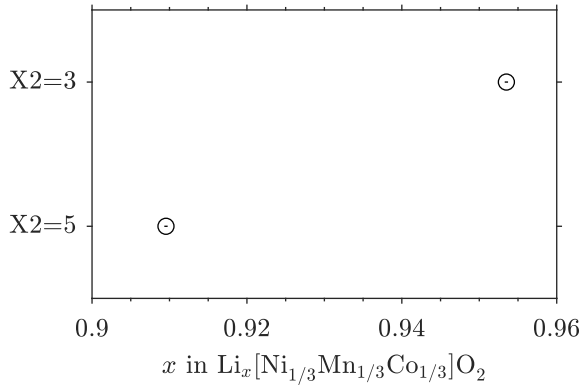
(a) Datensatz D08



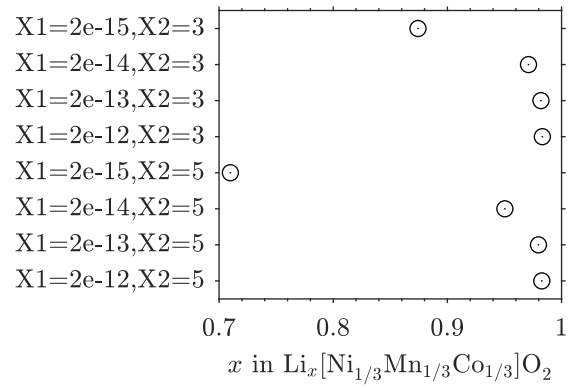
(b) Datensatz D11



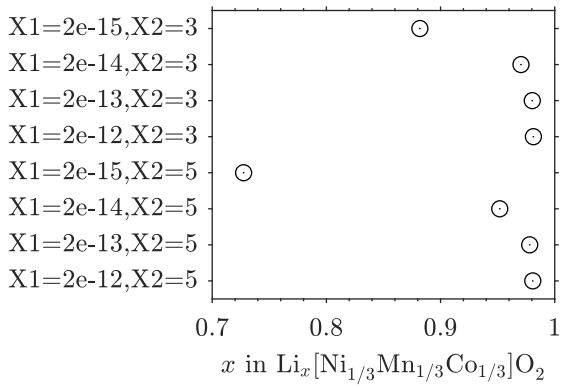
(c) Datensatz D08



(d) Datensatz D11



(e) Datensatz D08



(f) Datensatz D11

Abbildung 4.17: Multipler Mittelwertvergleich zwischen den Faktorstufen der Faktoren $X1 = d_{\mathrm{s},11}$ und $X2 = r_{\mathrm{sphere}}$ sowie deren Wechselwirkung $X1 * X2 = d_{\mathrm{s},11} \times r_{\mathrm{sphere}}$ für die Datensätze D08 und D11

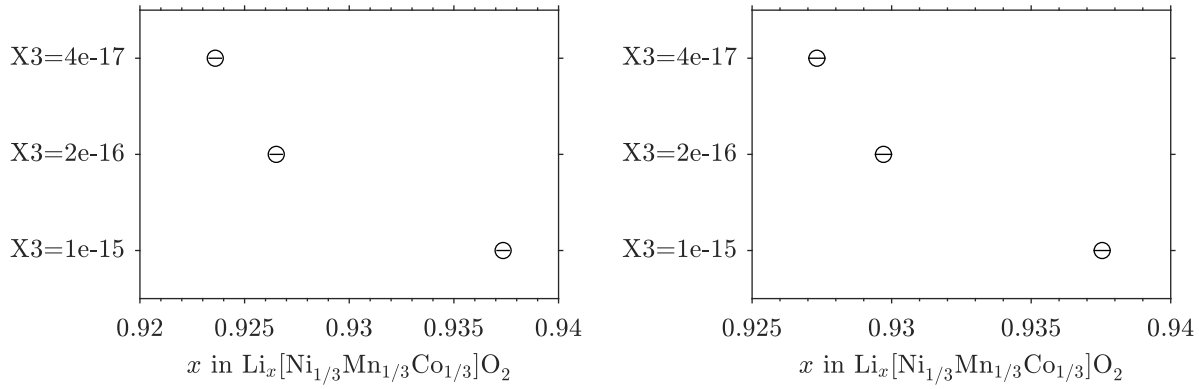
zuverlässig eine Abhängigkeit feststellen. Jedoch zeigt sich, dass für alle Datensätze (siehe auch Abbildungen A.39 bis A.43) der Lithiierungsgrad bei einem Partikelradius von 6 µm größer ist als bei einem Durchmesser von 10 µm. Bei kleineren Partikeln ist das Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis größer, sodass relativ betrachtet eine größere Menge an Lithium interkalieren kann. Außerdem sind bei kleineren Partikeln die Diffusionswege ins Partikelinnere kürzer, sodass das gesamte Partikel schneller lithiiert wird.

Mithilfe des Wechelwirkungseffekts $d_{s,11} \times r_{sphere}$ wird untersucht, wie sich unterschiedliche Kombinationen der einzelnen Faktoren auf den finalen Lithiierungsgrad des Partikels auswirken. Die Mittelwerte und die Konfidenzintervalle für die unterschiedlichen Parameterkombinationen des Wechselwirkungsterms $d_{s,11} \times r_{sphere}$ sind für eine Entladerate von 1,0 C in den Abbildungen 4.17(e) und 4.17(f) dargestellt. Die entsprechenden Graphiken für Entladeraten von 0,1 C und 5,0 C sind in den Abbildungen A.39 und A.40 im Anhang abgebildet. Während für den reinen Faktor $d_{s,11}$ eine Konvergenz mit zunehmender Diffusivität erkannt wurde, kann anhand der Betrachtung des Wechselwirkungseffekts $d_{s,11} \times r_{sphere}$ festgestellt werden, dass die Geschwindigkeit der Konvergenz abhängig von der Partikelgröße ist – nicht jedoch der Wert, gegen den die Parameterstudie konvergiert. Für Diffusivitäten von $d_{s,11} = 2 \times 10^{-15}\,m^2s^{-1}$ oder $d_{s,11} = 2 \times 10^{-14}\,m^2s^{-1}$ unterscheiden sich die finalen Lithiierungsgrade bei einer Entladerate von 1,0 C eindeutig, jedoch nimmt der Lithiierungsgrad unabhängig von der Partikelgröße ab einer Diffusivität von $d_{s,11} = 2 \times 10^{-13}\,m^2s^{-1}$ nahezu identische Werte an. Es zeigt sich somit, dass die Größe des Partikels irrelevant wird, sofern die Diffusivität ausreichend groß ist. Das gleiche qualitative Verhalten ist auch für Entladeraten von 0,1 C und 5,0 C zu beobachten, wobei der Schwellwert, ab dem die Partikelgröße unbedeutend wird, sich für große Entladeraten hin zu kleineren Werten verschiebt und entsprechend entgegengesetzt für niedrige C-Raten.

Für eine Diffusivität von $d_{s,11} = 2 \times 10^{-15}\,m^2s^{-1}$ ist der Einfluss der Partikelgröße jedoch sehr stark ausgeprägt. So beträgt der Unterschied des finalen Lithiierungsgrades zwischen Partikeln mit einem Durchmesser von 6 µm und 10 µm für den Datensatz D11 0,15 – also über 21 %. Unabhängig von der Partikelgröße konvergieren sie gegen einen Wert von 0,98. Aufgrund der Unterschiede für kleine Diffusivitäten ist anhand der Abbildung 4.17(f) zu erkennen, dass kleinere Partikel schneller konvergieren, während größere Partikel für kleine Diffusivitäten wesentlich geringere Lithiierungsgrade aufweisen. Dieses qualitative Verhalten des Wechselwirkungsterms $d_{s,11} \times r_{sphere}$ ist für alle Datensätze unabhängig von der Entladerate und der zugrunde liegenden Orientierungsverteilung zu beobachten (siehe auch Abbildungen A.39 bis A.43).

Nachdem diejenigen Faktoren ausführlich erläutert wurden, deren Sensitivitätsindex am größten ist, soll an dieser Stelle aufgrund des Fokus dieser Arbeit auf den Diffusionsprozess auch der Faktor $d_{s,33}$ betrachtet werden. Seine Faktorlevel-Mittelwerte sind für eine Entladerate von 1,0 C in der Abbildung 4.18 dargestellt. In Übereinstimmung mit der Sensitivitätsanalyse zeigt sich, dass der Wertebereich sehr klein ist und für die Datensätze D08 und D11 zwischen 0,92 und 0,94 liegt. Es ist jedoch zu erkennen, dass der Lithiierungsgrad mit zunehmender Diffusivität $d_{s,33}$ für beide Orientierungsverteilungen dynamisch zunimmt. Unter Berücksichtigung der Verteilung der

zugehörigen Datenpunkte der jeweiligen Datensätze (siehe Abb. 4.14(b) und 4.14(d)) und im Hinblick darauf, dass nicht das Verhältnis zwischen $d_{s,11}$ und $d_{s,33}$ als Faktor variiert wurde, sondern absolute Werte für $d_{s,33}$ festgelegt wurden, kann dem Parameter $d_{s,33}$ bei einer angepassten Diskretisierung des Parameterraums möglicherweise eine größere Bedeutung zukommen. Werden tendenziell eher geringe Diffusivitäten für $d_{s,11}$ betrachtet und wird das Verhältnis zwischen $d_{s,11}$ und $d_{s,33}$ als Faktor eingeführt, so ist zu vermuten, dass der Einfluss von $d_{s,33}$ zunimmt. Da die Dynamik hin zu Verhältnissen zunimmt, die gegen 1 gehen, sollte die Relevanz von $d_{s,33}$ bei zukünftigen Untersuchungen weiterhin mit analysiert werden. Diese zunehmende Dynamik kann auch bei den Entladeraten von 0,1 C und 5,0 C beobachtet werden (siehe Abb. A.44 und A.45) und unterstreicht die Sinnhaftigkeit, zukünftig das Verhältnis zwischen $d_{s,11}$ und $d_{s,33}$ als Faktor einzuführen und weiter zu untersuchen.



(a) Datensatz D08 **(b)** Datensatz D11

Abbildung 4.18: Multipler Mittelwertvergleich zwischen den Faktorstufen des Faktors $X1 = d_{s,33}$ für die Datensätze D08 und D11

4.3.4 Schlussfolgerungen

Die angewandte Methodik zur Sensitivitätsanalyse bietet die Möglichkeit, das zugrunde liegende Modell umfangreich zu analysieren. Dabei werden die Sobol-Indices auf die ANOVA übertragen, sodass mit ihrer Hilfe einflussreiche Faktoren von denen geringerer Bedeutung differenziert werden können. Die direkte Anwendung der Sobolschen Methodik ist für das betrachtete Modell nicht zielführend. In der Regel werden die Sobol-Indices direkt aus der mathematischen Formulierung des Modells berechnet, indem die Varianzen für die Variablen der Modellgleichungen bestimmt werden. Das verwendete elektrochemische Modell weist jedoch aufgrund der zugrunde liegenden Orientierungsverteilungen – und unzähliger möglicher Realisierungen einer jeweiligen Orientierungsverteilung – eine zufällige Komponente auf, sodass einem Parametersatz nicht eindeutig eine Lösung zugeordnet werden kann. Dieses Verhalten entspricht eher demjenigen eines Experiments, bei dem aufgrund von Fluktuationen und Fehlern trotz konstanter Parameter variierende Ergebnisse gemessen werden. Für solche Situationen wurde die ANOVA entwickelt, die konzeptionell viele Analogien zu den Sobol-Indices

aufweist. Obwohl die ANOVA prinzipiell eher für experimentelle Anordnungen Anwendung findet und die Sobol-Indices für mathematische Modelle bevorzugt werden, ist für das Modell der vorliegenden Arbeit nur die ANOVA zielführend anwendbar.

Gegenüber den Sobol-Indices bietet die ANOVA die Möglichkeit, die Signifikanz einzelner Faktoren gegenüber der zufälligen Streuung der Messergebnisse zu beurteilen. Dies setzt jedoch eine Normalverteilung der Residuen voraus. In der vorliegenden Arbeit wurde mittels Anderson-Darling-Tests nachgewiesen, dass die Residuen der Simulationsergebnisse nicht normalverteilt sind. Dementsprechend liefert der F-Test auf Signifikanz eines Faktors keine zuverlässigen Ergebnisse. Für die durchgeführten Untersuchungen ist dies jedoch nicht von Bedeutung, da die Sensitivität des Modells untersucht wird und dessen Ergebnisse unabhängig von der Verteilung der Residuen sind. Für die Sensitivitätsanalyse der vorliegenden Arbeit werden die berechneten Summenquadrate der ANOVA analog zur Vorgehensweise von Sobol in Sensitivitätsindices überführt. Auf diese Weise können Faktoren großer Bedeutung von denjenigen geringer Wichtigkeit unterschieden werden. Die entwickelte Methodik nutzt somit die Ergebnisse der ANOVA, überträgt sie auf die Herangehensweise der Sobol-Indices und kann somit die Sensitivität des Modells im Sobolschen Sinne umfassend beurteilen.

Die Ergebnisse der Sensitivitätsanalyse zeigen, dass das untersuchte elektrochemische Modell im Wesentlichen von den Faktoren $d_{\mathrm{s},11}$ und $\mathrm{r_{sphere}}$ sowie deren Wechselwirkung $d_{\mathrm{s},11} \times \mathrm{r_{sphere}}$ abhängig ist. In allen betrachteten Datensätzen ist der Sensitivitätsindex $S_{d_{\mathrm{s},11}}$ größer als $0{,}74$ und dominiert somit das Simulationsergebnis. Insgesamt kann die Gesamtvarianz der unterschiedlichen Datensätze jeweils zu über $97\,\%$ auf die Faktoren $d_{\mathrm{s},11}$ und $\mathrm{r_{sphere}}$ sowie deren Wechselwirkung $d_{\mathrm{s},11} \times \mathrm{r_{sphere}}$ zurückgeführt werden. Dabei ist jedoch darauf hinzuweisen, dass die Parameterstudien so gewählt wurden, dass sie große Bereiche des Parameterraums abdecken, die von unterschiedlich zusammengesetzten NMCs realisiert werden können. So variiert die Diffusivität $d_{\mathrm{s},11}$ beispielsweise um vier Größenordnungen, wie es etwa für NMC111 bis NMC811 gemessen wurde [58]. Wie die Sobol-Indices zielt die durchgeführte Sensitivitätsanalyse somit auf eine globale Betrachtung des Modellverhaltens ab und ermöglicht daher, ein grundsätzliches Verständnis für das Modell und dessen Sensitivität zu entwickeln. Die Sensitivtätsanalyse ist dabei nicht darauf ausgerichtet, das lokale Verhalten eines Modells, das bereits an ein bestimmtes Materialsystem angepasst wurde, zu untersuchen und Optimierungspotentiale aufzudecken. Für solche Ansätze sind konkrete Parametrisierungen mit gezielter Variation eines Parameters zielführender, wie es im folgenden Abschnitt 4.4 im Hinblick auf die Ermittlung des Einflusses der Orientierungsverteilung durchgeführt wird.

Anhand des multiplen Mittelwertvergleichs der einzelnen Faktorlevel können zusätzliche Informationen darüber erhalten werden, wie das Modell auf eine Änderung der einflussreichen Parameter reagiert. So ist zu erkennen, dass eine Zunahme der Diffusivität $d_{\mathrm{s},11}$ auch zu einem Anstieg des finalen Lithiierungsgrades führt. Abhängig von der Entladerate und der Partikelgröße setzt unterschiedlich schnell eine Konvergenz ein. Dabei konvergieren alle Datensätze für den betrachteten Definitionsbereich des Parameterraums mit zunehmender Diffusivität gegen einen Lithiierungsgrad von etwa $0{.}98$. Da bei den Parameterstudien nur zwei Werte für $\mathrm{r_{sphere}}$ gewählt wurden,

sind keine eindeutigen Trends ersichtlich, doch gilt für alle betrachteten Datensätze, dass der finale Lithiierungsgrad für das Partikel mit einem Durchmesser von 6 µm im Mittel eindeutig größer ist als für das Partikel mit einem Durchmesser von 10 µm.

Bei der Betrachtung des Wechselwirkungsterm $d_{\mathrm{s},11} \times \mathrm{r}_{\mathrm{sphere}}$ ist interessanterweise festzustellen, dass die Konvergenz abhängig von der Partikelgröße unterschiedlich schnell einsetzt. Der Wert, gegen den der Lithiierungsgrad konvergiert, ist jedoch identisch. Somit ist ab einer ausreichend großen Diffusivität in der a-b-Ebene der finale Lithiierungsgrad unabhängig von der Partikelgröße. Diese Zusammenhänge verdeutlichen die Stärke der ANOVA und der Sobol-Indices zur Untersuchung eines Modells. Mit ihnen können große Parameterräume abgedeckt und Wechselwirkungen quantitativ untersucht werden. Diese Vorteile gehen jedoch auch mit einer sehr großen Anzahl zugrunde liegender Daten einher – und im vorliegenden Fall mit einem sehr großen Simulationsaufwand. Je komplexer ein Modell wird und je mehr die Parameter wechselwirken, desto differenzierter werden die Erkenntnisse aus der hier kombinierten Methode aus ANOVA und Sobol-Indices, da sie im Gegensatz zu *one-at-a-time* Ansätzen Wechselwirkungseffekte präzise offenbart. Dementsprechend ist zu erwarten, dass bei einer Erweiterung des verwendeten Modells, um beispielsweise Grenzflächeneffekte oder mechanisches Verhalten, das Verständnis über die Zusammenhänge des Modells durch die hier kombinierte Methode aus ANOVA und Sobol-Indices wesentlich erleichtert wird.

Da die konkrete Realisierung einer kristallographischen Orientierungsverteilung jeweils variieren kann, umfassen die Sensitivitätsanalysen keinen Parameter, der die Orientierungsverteilung widerspiegelt. Stattdessen wurden die Sensitivitätsanalysen sowohl mit einer zufälligen Orientierungsverteilung als auch mit der EBSD-basierten Orientierungsverteilung durchgeführt. Beim Vergleich der Sensitivitätsindices der Datensätze aus der Charge C10 (Abb. 4.16(a)) mit denen der Charge C11 (Abb. 4.16(b)) sowie C12 (Abb. 4.16(c)) mit C13 (Abb. 4.16(d)) ist grundsätzlich festzustellen, dass sich die jeweiligen Sensitivitätsindices kaum unterscheiden. Während für die Chargen C10 und C12 eine zufällige Orientierungsverteilung angenommen wurde, basiert die Orientierungsverteilung der Chargen C11 und C13 auf den EBSD-Messergebnissen des Abschnitts 3.4.2. Dementsprechend ist die Sensitivität des Modells für beide Fälle nahezu unabhängig von den betrachteten Orientierungsverteilungen. Aufgrund der separaten Betrachtung der Orientierungsverteilung bei der Sensitivitätsanalyse ist der Einfluss der Orientierungsverteilung auf den Lithiierungsgrad nicht ableitbar. In beiden Fällen kann jedoch festgestellt werden, dass die Segmentierung des Sekundärpartikels keinen nennenswerten Einfluss auf das Simulationsergebnis hat. In der folgenden Analyse des Abschnitts 4.4 kann somit bei einer konstanten Segmentierung gezielt der Einfluss der Orientierungsverteilung untersucht werden, indem alle Modellparameter konstant gehalten werden und nur die kristallographische Orientierungsverteilung variiert wird.

4.4 Einfluss der kristallographischen Konfiguration auf die spezifische Kapazität polykristalliner NMC Sekundärpartikel

In diesem Teil der Arbeit wird untersucht, wie sich die im Abschnitt 3.4.2 gemessene kristallographische Orientierungsverteilung der einzelnen NMC Kristallite auf die Performance von Sekundärpartikeln auswirkt. Dabei wird dem Modell aus dem Abschnitt 4.1 entsprechend zum einen ein anisotroper Diffusionstensor verwendet, der eine schnelleren Transport in der a-b-Ebene widerspiegelt, und zum anderen wird die kristallographische Orientierung der einzelnen Primärpartikel gezielt eingestellt. Auf diese Weise kann untersucht werden, wie der Lithiierungsprozess beeinflusst wird und wie sich die polykristallinen Sekundärpartikel elektrochemisch verhalten. Im Gegensatz zur vorherigen Netzstudie und Sensitivitätsanalyse wird in diesem Abschnitt nicht der Lithiierungsgrad sondern die massenspezifische Kapazität Q_m als Maß für die elektrochemische Performance verwendet. Die spezifische Kapazität hängt dabei gemäß $Q_\mathrm{m} = F c_\mathrm{s}^\mathrm{max} (x - x_0) \rho^{-1}$ linear vom Lithiierungsgrad x ab, wobei x_0 der initiale Lithiierungsgrad ist. Anhand der berechneten spezifischen Kapazität der Sekundärpartikel lassen sich die Ergebnisse dieses Abschnitts direkt mit experimentellen Studien vergleichen, da die spezifische Kapazität ein häufig verwendetes Maß für die Performance des Aktivmaterials ist.

Dieses Unterkapitel orientiert sich in Teilen an der Veröffentlichung von Wegener et al. [119], wobei dem vorliegenden Kapitel jedoch andere und wesentlich mehr Simulationen zugrunde liegen. Insbesondere werden in diesem Abschnitt unterschiedliche Entladeraten simuliert, während in der Publikation von Wegener et al. lediglich eine Entladerate von 1,0 C betrachtet wird. Außerdem werden in diesem Unterkapitel feiner segmentierte Sekundärpartikel modelliert, die massenspezifische Kapazität statt der Kapazität analysiert sowie weiterführende statistische Tests durchgeführt.

4.4.1 Vorgehensweise und Auswertung

Zur Simulation des Entladeverhaltens einzelner Sekundärpartikel wird das Modell aus dem Abschnitt 4.1 verwendet, wobei die Materialparameter für den Elektrolyten und die Lithiumelektrode identisch sind zu der Netzstudie und der Sensitivitätsanalyse. Hinsichtlich der Materialeigenschaften der Kathode wird ein NMC111 mit denselben Eigenschaften wie im Abschnitt 4.2 benutzt.

Gemäß der Sensitivitätsanalyse aus dem Abschnitt 4.3 hat die Segmentierung des Sekundärpartikels keinen signifikanten Einfluss auf den Lithiierungsgrad und somit auf die spezifische Kapazität. Aus diesem Grund wird für die folgenden Untersuchungen nur eine einzige Segmentierung des Sekundärpartikels betrachtet, wobei eine feine Segmentierung mit insgesamt 865 Segmenten ($n_r = 4$, $n_\theta = 18$, $n_\phi = 12$) gewählt wird. Durch die feine Segmentierung und die entsprechend große Anzahl an Primärpartikeln ist die resultierende Modellgeometrie hinsichtlich der Morphologie realitätsnäher, und eine gewählte kristallographische Orientierungsverteilung wird mit realistischen Fluktuationen abgebildet.

Hinsichtlich der Randbedingungen werden Entladeraten von 0,1 C, 1,0 C, 2,0 C und 5,0 C berechnet. Die untere Abschaltspannung beträgt in allen Fällen 3,00 V und

die obere Abschaltspannung wird mit 4,23 V festgelegt. Entsprechend der Sensitivitätsanalyse ist der Einfluss des Partikelradius verhältnismäßig groß, jedoch wird der Durchmesser bei den folgenden Simulationen mit 10 µm konstant gehalten, da dies einer typischen Durchschnittsgröße für Sekundärpartikel entspricht [45, 58, 76, 71, 63].

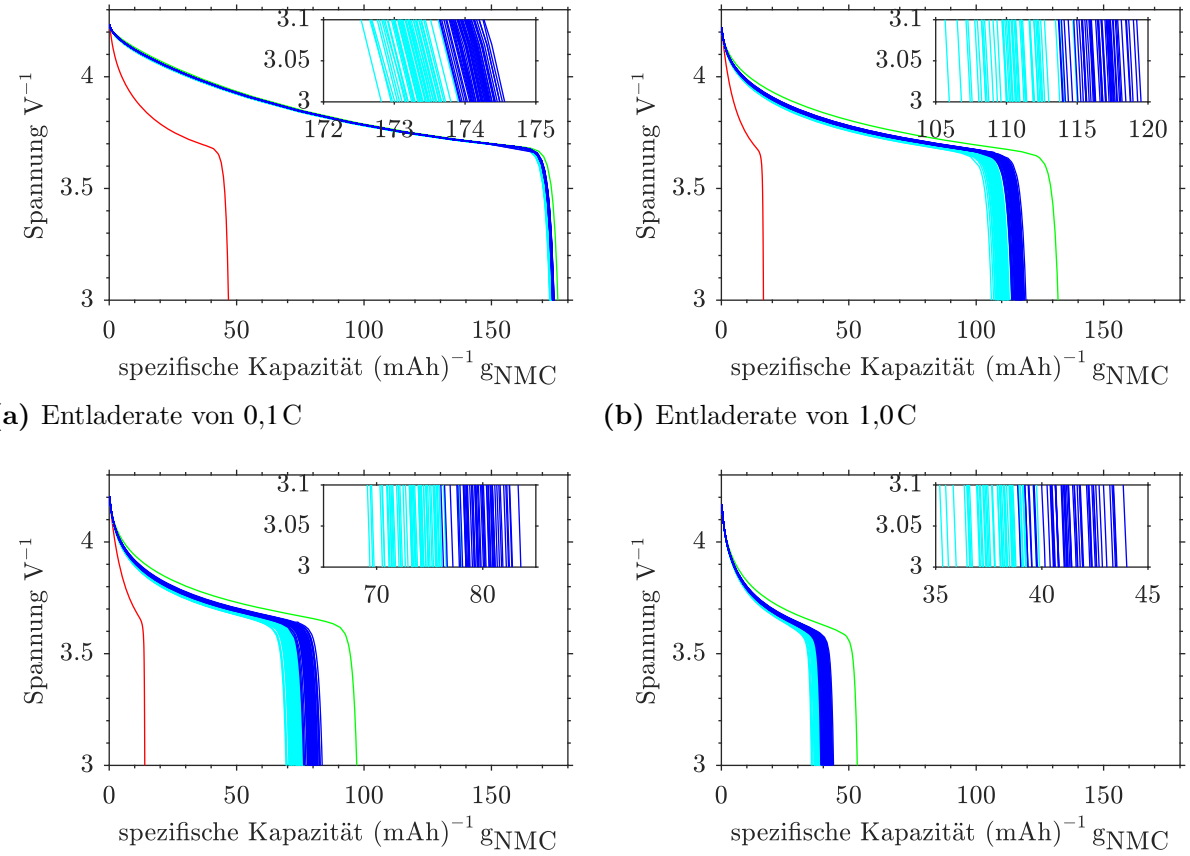
Insgesamt wird das Modell im Folgenden möglichst realitätsnah parametrisiert und lediglich die Orientierungsverteilung wird variiert, sodass gezielt der Einfluss der kristallographischen Ausrichtungen untersucht werden kann. Dabei werden vier kristallographische Fälle betrachtet. Dazu gehören die zwei Grenzfälle einer radialen sowie einer tangentialen Ausrichtung der a-b-Ebenen. Sie werden jeweils durch genau eine Anordnung der Kristallite realisiert. Die beiden weiteren Fälle sind eine zufällige Orientierung der Kristallite im Raum sowie eine Orientierungsverteilung, die auf den EBSD-Messergebnissen aus dem Abschnitt 3.4.2 beruhen. Beide zuletzt genannten Orientierungsverteilungen können prinzipiell durch unzählige Ausrichtungen realisiert werden, wobei bei den folgenden Simulationen jeweils etwa 50 Realisierungen berechnet werden, die die jeweilige Statistik abbilden.

Um die unterschiedlichen Simulationen miteinander zu vergleichen, wird ausgehend von den Entladekurven und einer unteren Abschaltspannung von 3,00 V die spezifische Kapazität der Sekundärpartikel bestimmt. Dieser Wert wird als Vergleichsgröße herangezogen, da er unabhängig vom Volumen des Sekundärpartikels ist, den Grad der Ausnutzung des Kathoden-Aktivmaterials widerspiegelt und aufgrund seiner häufigen Verwendung in der Literatur genutzt werden kann, um die gewonnenen Erkenntnisse in den Kontext gegenwärtiger Veröffentlichungen einzuordnen.

Da für die zufälligen Orientierungen und die EBSD-basierte Orientierungsverteilung jeweils etwa 50 Realisierungen berechnet werden und die zugehörige spezifische Kapazität schwankt, wird jeweils für die etwa 50 Realisierungen einer Orientierungsverteilung der Mittelwert, die Standardabweichung sowie der maximale und minimale Wert berechnet. Durch diese statistischen Größen kann detailliert untersucht werden, ob sich die spezifischen Kapazitäten für unterschiedliche Orientierungsverteilungen signifikant unterscheiden. Zudem wird mittels Anderson-Darling-Tests geprüft, ob die spezifischen Kapazitäten der zufälligen und der EBSD-basierten Realisierungen normalverteilt sind. Anschließend kann mithilfe eines t-Tests mit einem Signifikanzniveau von 0,05 festgestellt werden, ob sich die Mittelwerte der zufälligen und der EBSD-basierten Orientierungsverteilung statistisch signifikant unterscheiden [135, 171, 172].

4.4.2 Ergebnisse und Diskussion

Die simulierten Entladekurven für die vier unterschiedlichen Fälle der Orientierungsverteilung für die Entladeraten 0,1 C, 1,0 C, 2,0 C und 5,0 C sind in der Abbildung 4.19 dargestellt. Dabei ist jeweils auf der vertikalen Achse die Spannung aufgetragen, und die horizontale Achse gibt die spezifische Kapazität der Sekundärpartikel an. Es ist zu erkennen, dass für alle Entladeraten die radiale Ausrichtung der a-b-Ebenen die kristallographische Anordnung mit der größten Kapazität ist, während die tangentiale Ausrichtung der a-b-Ebenen eindeutig zu einer minimalen Kapazität führt. Bei einer Entladerate von 5,0 C werden im tangentialen Fall die Gradienten so groß, dass es zu numerischen Schwierigkeiten kommt und die Simulation nicht konvergiert. Anhand



(a) Entladerate von 0,1 C

(b) Entladerate von 1,0 C

(c) Entladerate von 2,0 C

(d) Entladerate von 5,0 C

Abbildung 4.19: Entladekurven für unterschiedliche kristallographische Orientierungsverteilungen und verschiedene Entladeraten. Den grünen, roten, türkisen und blauen Entladekurven liegen radiale, tangentiale, zufällige bzw. EBSD-basierte kristallographische Orientierungsverteilungen der Primärpartikel zugrunde.

des jeweils eingefügten Zooms ist in der Abbildung 4.19 zu erkennen, dass sich die Entladeschar der zufälligen Orientierungsverteilungen kaum mit der Schar der Entladekurven überschneidet, deren Orientierungsverteilung auf den EBSD-Messungen basiert. Die spezifische Kapazität der kristallographisch zufällig orientierten polykristallinen Sekundärpartikel ist für fast alle Realisierungen kleiner als die Kapazität der EBSD-ähnlichen Sekundärpartikel.

Die spezifischen Kapazitäten beim Erreichen der unteren Abschaltspannung (x-Achsenabschnitte der Graphen der Abbildungen 4.19) sind für die unterschiedlichen Orientierungsverteilungen und Entladeraten in der Tabelle 4.9 übersichtlich zusammengetragen. Dabei werden für die unterschiedlichen Realisierungen der zufälligen und der EBSD-basierten Orientierungsverteilungen nicht alle Werte einzeln aufgelistet, sondern deren jeweilige Mittelwerte, Standardabweichungen sowie Minimal- und Maximalwerte (Spalte 4 bis 8). Die Anzahl der Realisierungen, anhand derer diese Statistiken berechnet werden, ist in der Spalte 3 beziffert, wobei dieser Wert um 50 schwankt, da einzelne Simulationen teilweise numerisch nicht konvergiert sind. In

der neunten und zehnten Spalte sind die Ergebnisse des Anderson-Darling-Tests eingetragen, mit dem überprüft wird, ob die jeweiligen Daten einer Normalverteilung entsprechen. Der p-Wert gibt dabei die Wahrscheinlichkeit an, dass die Nullhypothese fälschlicherweise abgelehnt wurde. Unterschreitet diese Irrtumswahrscheinlichkeit das Signifikanzlevel von 0,05, wird die Nullhypothese erfolgreich abgelehnt und in der zehnten Spalte $\neg H_0$ wird der Wert 1 eingetragen. Anderenfalls nimmt der Wert in der Spalte den Wert 0 an und signalisiert, dass die entsprechenden Daten sehr wahrscheinlich einer Normalverteilung entstammen. Analog sind die elfte und zwölfte Spalte zu interpretieren, wobei in diesen Fällen statt des Anderson-Darling-Tests ein t-Test durchgeführt wird. Entsprechend wird eine andere Teststatistik mit einer spezifischen Wahrscheinlichkeitsverteilung verwendet. Die prinzipielle Interpretation des p-Wertes und der Nullhypothese bleibt jedoch gleich. Im Falle des t-Tests werden zwei normalverteilte Datensätze miteinander verglichen und die Nullhypothese überprüft, dass beide Datensätze einer Grundgesamtheiten mit identischem Erwartungswert entstammen. In der Tabelle 4.9 werden mittels t-Tests für jede Entladerate die beiden Datensätze miteinander verglichen, die sich aus den spezifischen Kapazitäten der zufällig orientierten beziehungsweise der EBSD-ähnlichen Sekundärpartikel ergeben.

Anhand der Ergebnisse des Anderson-Darling-Tests (siehe Tab. 4.9) ist zu erkennen, dass für die Kapazitäten der zufällig orientierten und der EBSD-ähnlichen polykristallinen Sekundärpartikel die Nullhypothese für alle Entladeraten nicht abgelehnt wird. Dementsprechend ist davon auszugehen, dass die jeweiligen Daten normalverteilt sind. Außerdem weisen die Sekundärpartikel mit einer zufälligen und einer EBSD-basierten kristallographischen Orientierungsverteilung je Entladerate eine ähnliche Standardabweichung auf (siehe Spalte 5 und 6 in der Tab. 4.9). Da zudem die zufälligen und die EBSD-basierten Orientierungsverteilungen unabhängig voneinander sind, sind alle Voraussetzungen des t-Tests erfüllt, sodass er statistisch zuverlässige Ergebnisse liefert. Es ist zu erkennen, dass für alle C-Raten der p-Wert des t-Tests um viele Größenordnungen kleiner ist als das Signifikanzlevel von 0,05. Dementsprechend wird jeweils die Nullhypothese erfolgreich abgelehnt, und es ist davon auszugehen, dass die Erwartungswerte der zugrunde liegenden Grundgesamtheiten verschieden sind. Dies spiegelt sich für jede Entladerate darin wider, dass sich die Mittelwerte der zufällig orientierten und der EBSD-ähnlichen Sekundärpartikel eindeutig unterscheiden, und die Standardabweichungen, verglichen mit der Differenz zwischen den Mittelwerten, relativ klein sind. Insgesamt zeigt sich somit eindeutig, dass die kristallographische Orientierungsverteilung für alle betrachteten Entladeraten einen signifikanten Einfluss auf die spezifische Kapazität der polykristallinen NMC Partikel hat.

Tabelle 4.9: Spezifische Entladekapazitäten für unterschiedliche kristallographische Orientierungsverteilungen und Entladeraten entsprechend der Entladekurven aus der Abbildung 4.19. Für die zufälligen und die EBSD-basierten Orientierungsverteilungen werden jeweils circa 50 Realisierungen betrachtet und statistische Werte, wie etwa der jeweilige Mittelwert (∅), die absolute (abs.) und relative (rel.) Standardabweichung (std.), Minimal- (min.) und Maximalwert (max.) berechnet. Mittels Anderson-Darling-Tests (A.-D.-Test) wird die Nullhypothese (H_0) statistisch überprüft, dass ein Datensatz einer normalverteilten Grundgesamtheit entstammt. Der t-Test überprüft die Nullhypothese, dass zwei normalverteilte Datensätze derselben Grundgesamtheit entstammen. Bei beiden Tests gibt der p-Wert die Wahrscheinlichkeit an, dass die Nullhypothese fälschlicherweise abgelehnt wird. Unterschreitet der p-Wert eines Tests das Signifikanzlevel von 0,05, wird die Nullhypothese erfolgreich abgelehnt, und in die entsprechende $\neg H_0$-Spalte wird der Boolesche Wert 1 eingetragen – die Nullhypothese wird erfolgreich abgelehnt. Ist der p-Wert größer als das Signifikanzlevel, kann die Nullhypothese nicht abgelehnt werden, und es wird der Boolesche Wert von 0 eingetragen.

C-Rate	Orientierungs-	Anzahl	spezifische Kapazität $(\mathrm{mAh})^{-1}\,g_{NMC}$					A.-D.-Test		t-Test	
	verteilung		∅	abs. std.	rel. std.	min.	max.	p-Wert	$\neg H_0$	p-Wert	$\neg H_0$
0,1C	radial	1	175,9	–	–	–	–	–	–	–	–
	tangential	1	46,6	–	–	–	–	–	–	–	–
	zufällig	50	173,2	0,2	0,001	172,7	173,7	0,660	0	$8{,}3\times10^{-39}$	1
	EBSD	50	174,1	0,2	0,001	173,7	174,4	0,477	0		
1,0C	radial	1	132,0	–	–	–	–	–	–	–	–
	tangential	1	16,3	–	–	–	–	–	–	–	–
	zufällig	46	110,4	1,9	0,017	105,8	114,8	0,753	0	$3{,}5\times10^{-31}$	1
	EBSD	47	116,6	1,4	0,012	113,8	119,3	0,716	0		
2,0C	radial	1	97,0	–	–	–	–	–	–	–	–
	tangential	1	13,7	–	–	–	–	–	–	–	–
	zufällig	55	73,4	2,0	0,027	69,2	77,8	0,280	0	$2{,}2\times10^{-33}$	1
	EBSD	50	80,0	1,6	0,020	76,1	83,4	0,985	0		
5,0C	radial	1	53,1	–	–	–	–	–	–	–	–
	tangential	1	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	zufällig	46	37,8	1,1	0,028	35,1	39,7	0,272	0	$1{,}5\times10^{-26}$	1
	EBSD	51	41,2	1,2	0,029	38,8	43,8	0,751	0		

Der Vergleich zwischen den Mittelwerten der Sekundärpartikel mit zufällig orientierten Kristalliten und der polykristallinen Partikel, deren Textur auf der EBSD-Statistik beruht, liefert relative Unterschiede von

$$\frac{174{,}1-173{,}2}{173{,}2}\approx 0{,}005 = 0{,}5\,\%\ ,$$
$$\frac{116{,}6-110{,}4}{110{,}4}\approx 0{,}056 = 5{,}6\,\%\ ,$$
$$\frac{80{,}0-73{,}4}{73{,}4}\approx 0{,}090 = 9{,}0\,\%\ \text{und}$$
$$\frac{41{,}2-37{,}8}{37{,}8}\approx 0{,}090 = 9{,}0\,\%$$

bei Entladeraten von 0,1 C, 1,0 C, 2,0 C bzw. 5,0 C. Unabhängig von der Entladerate ist die mittlere spezifische Kapazität der polykristallinen Sekundärpartikel, denen eine EBSD-basierte Orientierungsverteilung zugrunde liegt, größer als diejenige der Sekundärpartikel mit einer zufälligen kristallographischen Konfiguration. Für Entladeraten von 0,1 C, 1,0 C und 2,0 C scheint beinahe ein linearer Zusammenhang zwischen der Differenz der mittleren spezifischen Kapazitäten und der Entladerate zu bestehen, jedoch ändert sich der relative Unterschied in den Kapazitäten bei 5,0 C nicht mehr. Es erscheint plausibel, dass die Orientierungsverteilung vor dem Hintergrund der anisotropen Diffusivität mit zunehmend dynamischen Transportprozessen an Bedeutung gewinnt. Dies spiegelt sich in den stark größer werdenden Differenzen bis zu einer Entladerate von 2,0 C wider. Dass bei weiter steigendem Entladestrom der relative Unterschied der zwei kristallographischen Konfigurationen nicht weiter zunimmt, liegt vermutlich darin begründet, dass zusätzlich zur Ausrichtung der a-b-Ebenen auch die limitierte Diffusivität innerhalb der Lithiumschichten die Transportprozesse begrenzt. Dementsprechend ist der positive Effekt der kristallographischen Ausrichtung der Primärpartikel nach oben limitiert.

Ausgehend von den simulierten Realisierungen und den entsprechenden Minimal- und Maximalwerten, kann der Unterschied zwischen den beiden kristallographischen Fällen bis zu

$$\begin{aligned}
\frac{174{,}4-172{,}7}{172{,}7} &\approx 0{,}010 = 1{,}0\,\% \ , \\
\frac{119{,}3-105{,}8}{105{,}8} &\approx 0{,}128 = 12{,}8\,\% \ , \\
\frac{83{,}4-69{,}2}{69{,}2} &\approx 0{,}205 = 20{,}5\,\% \ \text{und} \\
\frac{43{,}8-35{,}1}{35{,}1} &\approx 0{,}248 = 24{,}8\,\%
\end{aligned}$$

für Entladeraten von 0,1 C, 1,0 C, 2,0 C bzw. 5,0 C betragen. Diese Werte verdeutlichen, dass selbst bei nur circa 50 Realisierungen pro Orientierungsverteilung die Unterschiebe bereits erheblich sein können. Auf Partikellevel ist der Einfluss der Orientierungsverteilung somit nicht nur signifikant, sondern kann hinsichtlich der spezifischen Kapazität auch quantitativ sehr groß werden und zweistellige prozentuale Unterschiede bewirken. Für reale Batteriezellen scheint es jedoch aussagekräftiger zu sein, die zuvor ausgewerteten Unterschiede in den Mittelwerten zu betrachten, da Kathoden in realen Anwendungen aus um Größenordnungen mehr Sekundärpartikeln bestehen als die hier untersuchten etwa 50 Partikeln und sich somit gemäß dem Gesetz der großen Zahlen die hier berechneten Mittelwerte der spezifischen Kapazität einer Kathode annähern sollten. Dementsprechend werden später experimentell bestimmte spezifische Kapazitäten bei Messungen an Lithium-Ionen-Batteriezellen nicht mit den simulierten Minimal- und Maximalwerten, sondern mit den simulierten Mittelwerten verglichen.

Die radiale Ausrichtung der a-b-Ebenen stellt für alle Entladeraten die Konfiguration größter spezifischer Kapazität dar. Im Vergleich zu den mittleren Kapazitäten

der EBSD-ähnlichen Sekundärpartikel ist die spezifische Kapazität der radialen Konfiguration für Entladeraten von 0,1 C, 1,0 C, 2,0 C und 5,0 C um

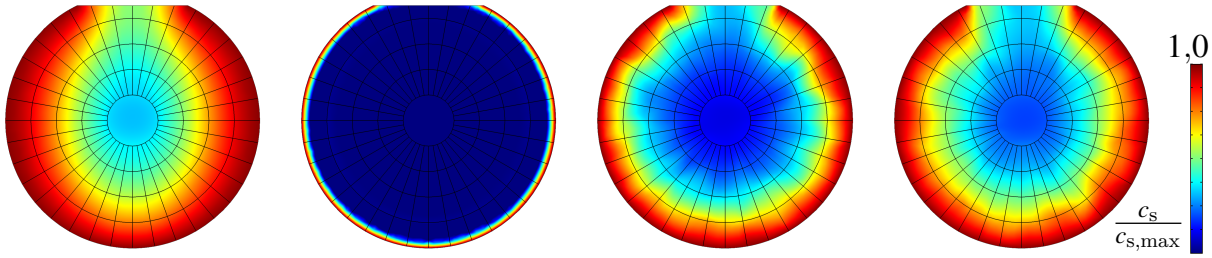
$$\begin{aligned}
\frac{175{,}9-174{,}1}{174{,}1} &\approx 0{,}010 = 1{,}0\,\% \ , \\
\frac{132{,}0-116{,}6}{116{,}6} &\approx 0{,}132 = 13{,}2\,\% \ , \\
\frac{97{,}0-80{,}0}{80{,}0} &\approx 0{,}213 = 21{,}3\,\% \ \text{bzw.} \\
\frac{53{,}1-41{,}2}{41{,}2} &\approx 0{,}289 = 28{,}9\,\%
\end{aligned}$$

größer. Dies zeigt, dass trotz der bereits optimierten kristallographischen Orientierungen der experimentell untersuchten Partikel weiteres erhebliches Optimierungspotential hinsichtlich der spezifischen Kapazität besteht. Dementsprechend stellt auch zukünftig die kristallographische Textur polykristalliner Sekundärpartikel ein wesentliches Merkmal dar, das es zu verstehen und durch gezielte Syntheseschritte zu nutzen gilt.

Der Vergleich mit der radialen Konfiguration ist auch vor dem Hintergrund anderer Batteriemodelle von Bedeutung. Dabei ist insbesondere das weit verbreitete P2D Modell zu nennen, bei dem der Lithiumtransport in den Sekundärpartikeln ausschließlich entlang der Radialkoordinate modelliert wird. Diese Modellannahme des P2D Modells wird demzufolge in dem Modell der vorliegenden Arbeit durch eine radiale Ausrichtung der a-b-Ebenen widergespiegelt. Vor dem Hintergrund der tatsächlichen kristallographischen Textur der Sekundärpartikel zeigt sich, dass das P2D Modell die Geschwindigkeit der Transportprozesse in polykristallinen NMC Partikeln und damit deren spezifische Kapazität überschätzt, sofern der Diffusionskoeffizient im P2D Modell der größten Diffusivität im Festkörper des NMC entspricht. Stattdessen sollte im P2D Modell ein effektiver Diffusionskoeffizient verwendet werden, der den Einfluss der Anisotropie und der kristallographischen Orientierungen berücksichtigt.

Für eine Entladerate von 1,0 C ist in der Abbildung 4.20 die normierte Lithiumkonzentration für die vier unterschiedlichen kristallographischen Konfigurationen dargestellt, wobei für die zufällige und die EBSD-basierte Orientierungsverteilung jeweils eine exemplarische Realisierung betrachtet wird. Die Abbildungen zeigen Schnitte durch den Mittelpunkt des Sekundärpartikels in der y-z-Ebene zum Zeitpunkt des Erreichens der unteren Abschaltspannung von 3,0 V. Zudem sind die einzelnen Segmente, die die Primärpartikel darstellen und unterschiedliche kristallographische Orientierungen aufweisen, mittels schwarzer Trennlinien voneinander abgegrenzt. Für diese ausgewählten Beispiele sind die kristallographischen Orientierungen der einzelnen Segmente in der Abbildung 4.2 visualisiert. Die Farbskala beginnt beim initialen Lithiierungsgrad von 0,2 und reicht bis zur theoretisch maximalen relativen Konzentration von 1,0.

Grundsätzlich ist für die dargestellten Fälle der Abbildung 4.20 zu erkennen, dass sich die spezifische Kapazitäten aus der Tabelle 4.9 in der durchschnittlichen Lithiumkonzentration widerspiegelt. So ist etwa die durchschnittliche Lithiumkonzentration im tangentialen Fall am geringsten und für den radialen Fall am größten. Während bei



(a) Radial **(b)** Tangential **(c)** Zufällig **(d)** EBSD-Statistik

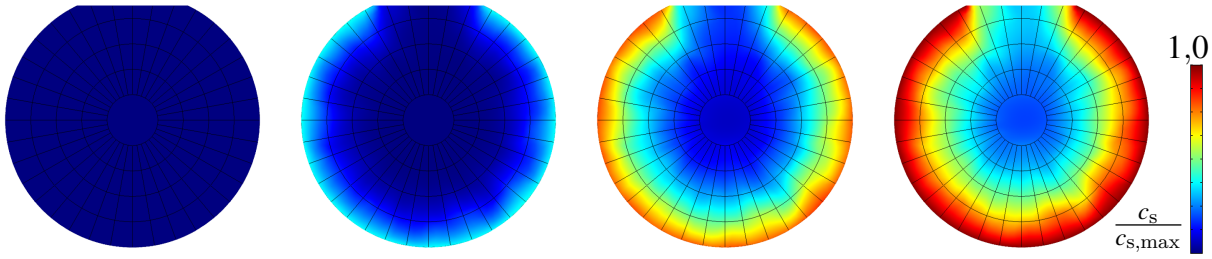
Abbildung 4.20: Verteilung der normierten Lithiumkonzentration im Querschnitt eines Sekundärpartikels mit unterschiedlichen kristallographischen Orientierungsverteilungen der Primärpartikel zum Zeitpunkt der unteren Abschaltspannung bei einer Entladerate von 1,0 C, nach Wegener et al. [119]

der tangentialen Ausrichtung der a-b-Ebenen nur eine oberflächennahe Schicht lithiiert wird, gelangt im Fall radialer a-b-Ebenen das interkalierte Lithium bis ins Partikelinnere. Anhand der Lithiierung innerhalb der Sekundärpartikel zeigt sich ebenfalls, dass in das EBSD-ähnliche Partikel mehr Lithium interkalieren kann als in das polykristalline Partikel mit einer zufälligen kristallographischen Orientierungsverteilung.

Hinsichtlich der räumlichen Verteilung des Lihtiums in den Sekundärpartikeln radialer und tangentialer Ausrichtung der a-b-Ebenen ist festzustellen, dass sie nahezu radialsymmetrisch und konstant in Bezug auf die Winkelkoordinate ist. Dahingegen zeigt sich für den zufälligen und den EBSD-basierten Fall eindeutig, dass sich die Konzentration des Lithiums über den Winkel ändert. In einigen Bereichen gelangt das Lithium sehr schnell und weit in das Partikelinnere, während in anderen Regionen der Transport ins Zentrum gemindert ist. Quantitativ ist zu erkennen, dass die Lithiumkonzentration im Inneren des EBSD-ähnlichen Partikels höher ist als für das polykristalline Sekundärpartikel mit zufällig orientierten a-b-Ebenen. Qualitativ zeigt sich jedoch kein wesentlicher Unterschied in der Verteilung der Lithiumkonzentration.

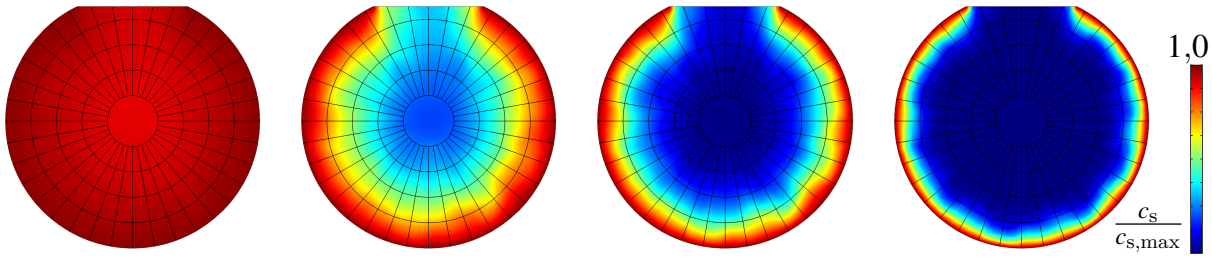
In der Abbildung 4.21 ist die Konzentrationsverteilung im EBSD-ähnlichen Sekundärpartikel zu unterschiedlichen Zeitpunkten dargestellt, um den zeitlichen Verlauf der Lithiierung zu visualisieren. Es ist zu erkennen, dass diejenigen Regionen, die zum Zeitpunkt des Erreichens der unteren Abschaltspannung am stärksten lithiiert sind, auch am schnellsten lithiieren. Dies ist offenbar eine Folge davon, dass – lokal betrachtet – das Lithium über die Zeit kontinuierlich interkaliert. Dementsprechend treten in dem Partikel zu unterschiedlichen Zeitpunkten qualitativ ähnliche Konzentrationsgradienten auf. Für andere Realisierungen der EBSD-Statistik und auch für die drei weiteren Fälle ist prinzipiell ein gleiches Verhalten zu beobachten (siehe bspw. Abb. A.46).

In der Abbildung 4.22 ist dasselbe EBSD-ähnlich Sekundärpartikel für unterschiedliche Entladeraten dargestellt. Dabei ist jeweils der Zeitpunkt der unteren Abschaltspannung abgebildet. Es ist zu erkennen, dass die Regionen schnellen und langsamen Lithiumtransports dieselben bleiben. Während jedoch bei einer 0,1 C Entladerate fast das komplette Partikel maximal und homogen lithiiert wird, sind bei einer 5,0 C Entladerate nur oberflächennahe Bereiche stark lithiiert. Im letzteren Fall werden große



(a) 0 mAh g_{NMC}^{-1} **(b)** 26,7 mAh g_{NMC}^{-1} **(c)** 84,6 mAh g_{NMC}^{-1} **(d)** 119,3 mAh g_{NMC}^{-1}

Abbildung 4.21: Verteilung der normierten Lithiumkonzentration im Querschnitt eines Sekundärpartikels mit einer auf den EBSD-Messungen basierenden kristallographischen Orientierungsverteilung der Primärpartikel zu unterschiedlichen Zeitpunkten und entsprechend genutzter spezifischer Kapazität bei einer Entladerate von 1,0 C, nach Wegener et al. [119]



(a) 0,1 C **(b)** 1,0 C **(c)** 2,0 C **(d)** 5,0 C

Abbildung 4.22: Verteilung der normierten Lithiumkonzentration im Querschnitt eines Sekundärpartikels mit einer auf den EBSD-Messungen basierenden kristallographischen Orientierungsverteilung der Primärpartikel zum Zeitpunkt der unteren Abschaltspannung bei unterschiedlichen Entladeraten

Bereiche des Partikels nicht zusätzlich lithiiert, sodass dort beim Erreichen der Abschaltspannung weiterhin die initiale relative Lithiumkonzentration von 0,2 vorliegt. Die Entladerate bestimmt somit wesentlich, wie schnell die Partikeloberfläche lithiiert und die Abbruchspannung erreicht wird.

Im Folgenden werden die gewonnenen Erkenntnisse in den Kontext aktueller Studien gestellt und diskutiert. Auf diese Weise können die Ergebnisse eingeordnet und durch diese zusätzlichen Informationen weitere Schlussfolgerungen abgeleitet werden. Insbesondere ermöglicht der Vergleich mit experimentellen Studien auch, den Einfluss der kristallographischen Textur auf die Performance einer gesamten Lithium-Ionen-Batteriezelle abzuschätzen.

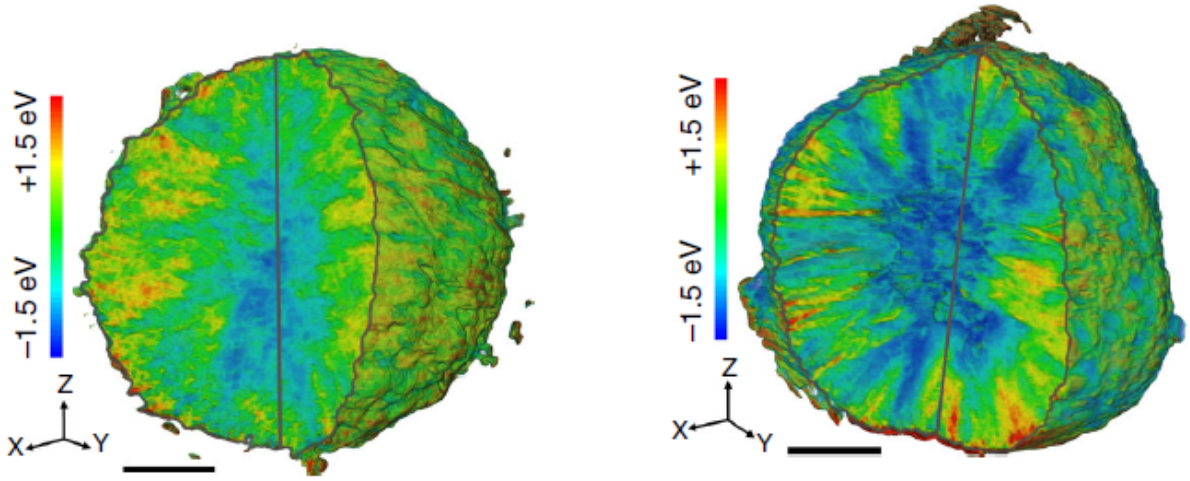
Einige Studien zeigen, dass sich das Lithium in polykristallinen NMC Sekundärpartikeln inhomogen verteilt [76, 105, 106]. Dabei werden für die Messungen die Methoden XAS, XANES und TXM kombiniert, bei denen das Messsignal durch eine Durchstrahlung oder Oberflächen-Abrasterung der Partikel mit einem Röntgenstrahl erzeugt wird und somit zweidimensionale Informationen gewonnen werden. Trotz der reduzierten

Dimensionalität der Verteilungsinformationen über das Lithium reichen die Daten aus, um eindeutig eine Inhomogenität der Lithiumkonzentration zu zeigen.

Die Studie von Xu et al. [76] zeigt, wie TXM an NMC811 Partikeln auch angewendet werden kann, um die Ladungsverteilung in den Sekundärpartikel dreidimensional aufzulösen. Dabei werden zwei verschiedenartige NMC811 Sekundärpartikel verglichen, die zwar eine ähnliche atomare Zusammensetzung aufweisen, sich jedoch hinsichtlich ihrer morphologischen und kristallographischen Konfiguration wesentlich unterscheiden. Einerseits werden polykristalline Sekundärpartikel betrachtet, deren Primärpartikel überwiegend elongiert und radial ausgerichtet sind, und andererseits Sekundärpartikel, bei denen die Primärpartikel keine Vorzugsrichtung aufweisen und zufällig orientiert sind. Die atomare Zusammensetzung beträgt in beiden Fällen etwa $80:10:10$ [76]. Aufgrund von TEM Aufnahmen in der Studie von Xu et al. [76] sowie der in der vorliegenden Arbeit identifizierten Korrelation zwischen morphologischer und kristallographischer Orientierung für NMC622 (Abschnitt 3.4.3) ist davon auszugehen, dass auch die Ausrichtung der a-b-Ebenen in den beiden Partikeln der Studie von Xu et al. überwiegend radial bzw. zufällig ist. Im Folgenden wird das überwiegend radiale Sekundärpartikel von Xu et al. als *radial* bezeichnet, entspricht dabei jedoch nicht dem perfekt mathematisch radialen Grenzfall, der in der vorliegenden Arbeit simuliert wurde. Stattdessen ist davon auszugehen, dass das radiale Partikel von Xu et al. leichte Abweichungen in der kristallographischen Orientierung aufweist und somit vergleichbar mit dem EBSD-basierten Fall dieser Arbeit ist.

Die dreidimensional räumlich aufgelösten TXM Messungen von Xu et al. in der Abbildung 4.23 zeigen die Verschiebung der Nickel K-Kante als Indikator für die Oxidationsstufe und somit indirekt die Lithiumkonzentration in den jeweiligen Sekundärpartikeln. Damit liefern diese Daten zwar keine direkten quantitativen Informationen über die Lithiumkonzentration, aber sie bieten die Möglichkeit, die simulativen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit mit den experimentellen Informationen von Xu et al. qualitativ zu vergleichen. Während Xu et al. die Oxidationsstufe des Nickels jedoch nach einem Ladevorgang gemessen haben, wurde in dieser Arbeit die Lithiumkonzentration nach einem Entladevorgang betrachtet.

Hinsichtlich der Lithiumkonzentration sprechen Xu et al. von einer grundsätzlichen „surface-to-bulk“ [76] Verteilung. Diese globalen, in erster Näherung radialen Konzentrationsgradienten sind ebenfalls eindeutig in den Simulationen dieser Arbeit zu erkennen. Damit ähneln sich das prinzipielle, globale Verhalten der Sekundärpartikel aus den Experimenten und den Simulationen sehr, wobei die Daten von Xu et al. experimentell gewonnen wurden und die entsprechenden elektrochemischen Informationen dieser Arbeit auf Simulationen basieren. Auch lokale Betrachtungen innerhalb der Sekundärpartikel offenbaren Gemeinsamkeiten. So zeigen die TXM Experimente von Xu et al. für beide Partikelkonfigurationen eindeutig, dass das Lithium inhomogen verteilt ist. Es gibt Bereiche in der Größenordnung von wenigen Primärpartikeln, die wesentlich stärker delithiiert sind als angrenzende Regionen vergleichbarer Größe. Wie bei den Simulationen dieser Arbeit ist auch bei den TXM Messungen zu erkennen, dass die Lithiumkonzentration mit den Winkeln der Kugelkoordinaten variiert. Diese



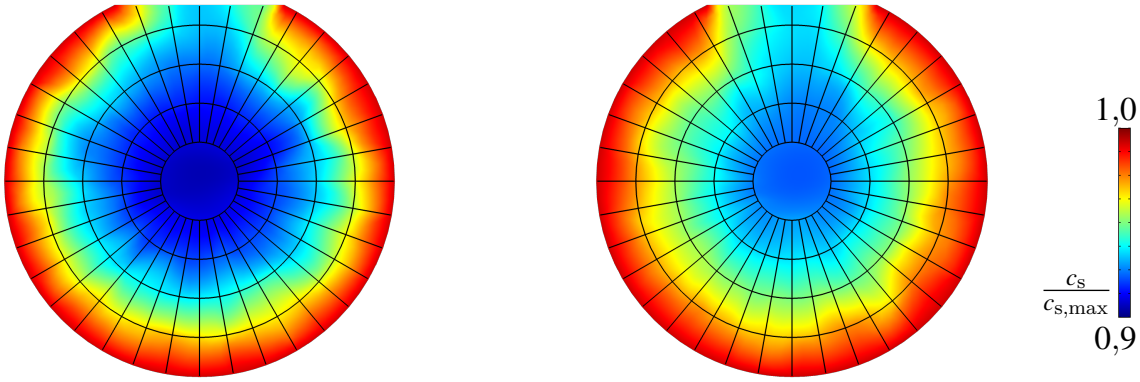
(a) Zufällige Morphologie **(b)** Radiale Morphologie

Abbildung 4.23: Ladungsverteilung in (a) dem zufällig orientierten und (b) dem radialen Partikel nach einer C/5 Laderate und einer Abschlussspannung von 4,5 V, aus [76]. Der Skalierungsbalken entspricht einer Länge von 3 µm.

Art der Inhomogenität zeigt, dass nicht alle Primärpartikel im gleichen Maß und mit derselben Geschwindigkeit lithiiert bzw. delithiiert werden.

Während das zufällige orientierte Sekundärpartikel aus der Studie von Xu et al. (siehe Abb. 4.23(a)) und das exemplarische Partikel mit kristallographisch zufällig orientierten Primärpartikeln der vorliegenden Arbeit (siehe Abb. 4.24(a)) große qualitative Gemeinsamkeiten in der Lithiumverteilung aufweisen, zeigt sich für das radiale Partikel von Xu et al. (siehe Abb. 4.23(b)) und das EBSD-ähnliche Partikel dieser Arbeit (siehe Abb. 4.24(b)) ein eindeutiger qualitativer Unterschied. Das simulierte, EBSD-ähnliche Partikel weist Inhomogenitäten in der Verteilung des Lithiums auf, die qualitativ vergleichbar sind mit denjenigen der zufälligen Partikel. Das radiale Partikel von Xu et al. offenbart dagegen nadelförmige Regionen sehr niedriger Lithiierung, die von der Partikeloberfläche etwa 2 µm ins Innere reichen. Unter Berücksichtigung von SEM-Aufnahmen von Xu et al. liegt es nahe, dass es sich hierbei um einzelne oder sehr wenige Primärpartikel handelt, die elongiert und radial ausgerichtet sind, bzw. um radial ausgerichtete Korngrenzen. Solche charakteristischen nadelförmigen Regionen hoher Lithiumkonzentration sind in der Simulation nicht zu erkennen. Dies liegt einerseits daran, dass die Morphologie der Primärpartikel – also die Segmentierung – im Simulationsfall im Bereich der Oberfläche gleichförmig und eher kompakt ist und dort keine elongierten Primärpartikel existieren. Andererseits werden in dem numerischen Simulationsmodell stetige Randbedingungen für die Lithiumkonzentration an den Grenzflächen zwischen den Primärpartikeln angenommen. Es findet somit ein Lithium-Ionen-Fluss über die Grenzflächen im Inneren des Sekundärpartikels statt. Dies muss in realen polykristallinen Sekundärpartikeln jedoch nicht der Fall sein.

Für die Bestimmung der spezifischen Entladekapazität des NMC811 betrachten Xu et al. in ihrer Studie [76] den Entladevorgang bei einer Entladerate von 0,2 C und messen Kapazitäten von 209,3 $\mathrm{mAh\,g^{-1}}$ und 207,3 $\mathrm{mAh\,g^{-1}}$ für die Sekundärpartikel



(a) Zufällig **(b)** EBSD-Statistik

Abbildung 4.24: Verteilung der normierten Lithiumkonzentration im Querschnitt eines Sekundärpartikels mit unterschiedlichen kristallographischen Orientierungsverteilungen der Primärpartikel zum Zeitpunkt der unteren Abschaltspannung bei einer Entladerate von 0,1 C. Der betrachtete EBSD-Fall in 4.24(b) ist derselbe wie in 4.22(a), wobei die Farbskala einen anderen Wertebereich umfasst. Die zugrunde liegende Orientierungsverteilung des zufälligen Falls 4.24(a) ist dieselbe wie im Fall 4.20(c), jedoch wurde eine unterschiedliche Entladerate simuliert.

mit einer eher radialen bzw. zufälligen Morphologie der Primärpartikel. Dementsprechend beträgt der relative Unterschiede zwischen den spezifischen Kapazitäten

$$\frac{209{,}3 - 207{,}3}{207{,}3} \approx 0{,}007 = 0{,}7\,\%$$

bei einer Entladerate von 0,2 C.

Darüber hinaus sind in den Zusatzinformationen der Studie von Xu et al. [76] Diagramme zu finden, in denen die spezifische Kapazität bei Entladeraten von 0,2 C und 1,0 C für 100 Zyklen aufgetragen sind. Diese Informationen dienen der Beurteilung des Alterungsverhaltens der Aktivmaterialien und zeigen, dass die Sekundärpartikel mit einer radialen Morphologie eine höhere Zyklenstabilität aufweisen und die spezifische Kapazität weniger stark abnimmt als bei den Partikeln mit einer zufälligen Morphologie. Im Hinblick auf die Simulationen der vorliegenden Arbeit ist dabei insbesondere die von Xu et al. gemessene spezifische Kapazität gemäß dem ersten Datenpunkt der Messreihe von Interesse. Durch das Ablesen aus den Diagrammen ergeben sich für die Sekundärpartikel mit einer eher radialen und zufälligen Morphologie spezifische Kapazitäten von $206\,\mathrm{mAh\,g^{-1}}$ bzw. $210\,\mathrm{mAh\,g^{-1}}$ bei einer Entladerate von 0,2 C und von $193\,\mathrm{mAh\,g^{-1}}$ bzw. $179\,\mathrm{mAh\,g^{-1}}$ bei einer Entladerate von 1,0 C. Dementsprechend betragen die relativen Differenzen zwischen den eher radialen und den zufälligen Partikeln

$$\frac{206 - 210}{210} \approx -0{,}019 = -1{,}9\,\% \quad \text{und}$$
$$\frac{193 - 179}{179} \approx 0{,}078 = 7{,}8\,\%$$

bei Entladeraten von 0,2 C bzw. 1,0 C. Es fällt auf, dass sich die Werte aus der Studie selbst eindeutig von denen unterschieden, die in den Zusatzinformationen abgebildet sind. Das ist darauf zurückzuführen, dass die Werte aus der Studie aus einer einzelnen Messung resultieren, während die Daten in den Zusatzinformationen den Mittelwert aus Messungen an drei Knopfzellen widerspiegeln.

Die elektrochemischen Messungen von Xu et al. offenbaren bei einer niedrigen Entladerate von 0,2 C keine eindeutigen Unterschiede in der spezifischen Kapazität zwischen den beiden Partikelarten. Während die Simulationen der vorliegenden Arbeit einen signifikanten, aber kleinen Unterschied vorhersagen, scheint dies bei realen Partikeln nicht immer zuzutreffen. Im Einzelfall stimmen die Simulationsergebnisse quantitativ sehr gut mit den Messergebnissen überein, wie aus der relativen Differenz von 0,5 % bei den Simulationen mit einer Entladerate von 0,1 C und von 0,7 % gemäß der Einzelmessung von Xu et al. bei 0,2 C hervorgeht. Bei niedrigen C-Raten laufen die Transportprozesse sehr langsam ab, sodass es plausibel ist, dass sich die kristallographische Konfiguration vor dem Hintergrund der anisotropen Diffusion nur sehr gering auf die spezifische Kapazität auswirkt. Aufgrund der beinahe statischen Prozesse hat etwa die Länge der Diffusionspfade kaum einen Einfluss auf den Grad der Lithiierung.

Die gemittelten Ergebnisse von Xu et al. bei einer Entladerate von 0,2 C legen den Schluss nahe, dass der kristallographische Effekt bei niedrigen Entladeraten zum Teil durch andere Effekte, wie etwa die Morphologie der Primärpartikel oder die Gestalt der Korngrenzen, überlagert wird. Sind etwa die Grenzflächen so geartet, dass der Lithiumtransport über diese Grenzflächen erheblich erschwert ist, wird der Lithiierungsprozess auch bei annähernd statischen Entladeraten erschwert. Diese Überlegung scheint sich mit den Gradienten in der Abbildung 4.23 zu decken, die sich bei einer Rate von 0,2 C ausbilden. Das Partikel mit der zufälligen Morphologie ist homogener lithiiert, während bei dem Partikel mit der radialen Morphologie, insbesondere entlang der Winkelkoordinaten, große Gradienten auftreten. Offenbar scheint hier der Transport über die internen Grenzflächen der Sekundärpartikel hinweg bzw. von den Grenzflächen in die Primärpartikel hinein stark beeinträchtigt zu sein. Ein solcher Effekt, der in den Simulationen nicht abgebildet wird, könnte erklären, dass Xu et al. gemäß den gemittelten Messergebnissen bei kleinen Entladeraten für das radiale NMC leicht niedrigere spezifische Kapazitäten messen.

Bei einer Entladerate von 1,0 C stimmen die relativen Unterschiede von 5,6 % bei den durchgeführten Simulationen und von 7,8 % bei den Ergebnissen von Xu et al. qualitativ und quantitativ gut überein. Wie zuvor anhand der Simulationsergebnisse gezeigt, nimmt der Einfluss der kristallographischen Konfiguration mit steigender Entladerate zu. Auch die experimentellen Untersuchungen von Xu et al. zeigen, dass der Unterschied in der spezifischen Kapazität zwischen den beiden Partikelarten bei einer höheren Entladerate größer ist. Bei der dynamischen Entladung mit einer Rate von 1,0 C treten wesentlich größere Gradienten in radialer Richtung auf als bei Entladeraten von 0,1 C und 0,2 C. Dementsprechend ist davon auszugehen, dass die Lithiumdiffusion überwiegend in radialer Richtung stattfindet. Die zuvor diskutierten großen Gradienten in der Abbildung 4.23(b) treten dagegen fast ausschließlich entlang der Winkelkoordinaten auf. Der vermutete Effekt, der bei niedrigen Entla-

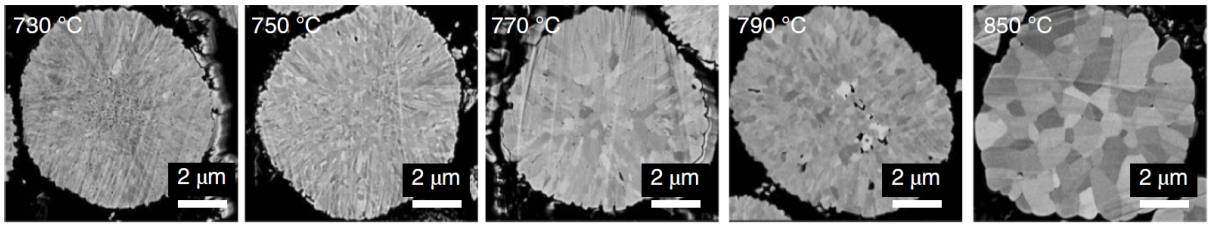


Abbildung 4.25: SEM-Aufnahmen an Querschnitten von NCTa90 Sekundärpartikeln, die bei unterschiedlichen Kalzinierungstemperaturen synthetisiert wurden, aus [64]

deraten den Einfluss der kristallographischen Orientierung der Kristallite überlagert, verliert entsprechend an Bedeutung. Stattdessen zeigen die Simulationen und auch die elektrochemischen Messungen von Xu et al. bei 1,0 C eindeutig, dass die radiale kristallographische Textur in den Simulationen bzw. die radiale Morphologie bei dem NMC von Xu et al. die spezifische Kapazität positiv beeinflusst. Aufgrund der im experimentellen Abschnitt 3.4.3 festgestellten Korrelation zwischen der morphologischen und kristallographischen Orientierung der Kristallite sowie lokalen TEM Aufnahmen in der Studie von Xu et al. und der hohen quantitativen Übereinstimmung zwischen den simulativ und experimentell bestimmten relativen Unterschieden in der spezifischen Kapazität der Partikel ist davon auszugehen, dass auch bei der Studie von Xu et al. bei einer Entladerate von 1,0 C hauptsächlich die kristallographische Textur eine verbesserte Performance der radialen Partikel bewirkt.

Wie im Abschnitt 1.4.1 erläutert, beschäftigt sich die Untersuchung von Kim et al. [64] damit, wie die Morphologie und Kristallographie in polykristallinen Sekundärpartikeln aus Übergangsmetall-Schichtoxiden gezielt bei der Synthese eingestellt werden können und welchen Einfluss sie auf die spezifische Kapazität und die Lebensdauer haben. Dabei wurde systematisch untersucht, wie sich die Kalzinierungstemperatur, die Dotierung mit unterschiedlichen Elementen und die Konzentration der Dotierungselemente auf die polykristalline Struktur der Sekundärpartikel und auf die elektrochemische Performance auswirken. Die Abbildung 4.25 zeigt beispielsweise $Li[Ni_{0.90}Co_{0.09}Ta_{0.01}]O_2$ (NCTa90), das bei unterschiedlichen Kalzinierungstemperaturen hergestellt wurde. Anhand der SEM-Aufnahmen ist eindeutig zu erkennen, dass die Primärpartikel des NCTa90 mit sinkender Kalzinierungstemperatur kleiner, elongierter und radialer ausgerichtet werden. Bei einer Temperatur von 850 °C sind die Kristallite so groß und gleichmäßig gewachsen, dass keine bevorzugte Orientierung der Primärpartikel zu erkennen ist.

In der Studie von Kim et al. [64] ist für die fünf Partikelarten jeweils eine Einzelmessung von der initialen Lade- und Entladekurve bei einer Rate von 0,1 C abgebildet. Aus ihr können die spezifischen Kapazitäten abgelesen werden. Auf diese Weise ist festzustellen, dass die spezifische Kapazität der Partikel steigt, die bei abnehmender Kalzinierungstemperatur synthetisiert wurden. Dabei beträgt der relative Unterschied zwischen den Fällen einer Kalzinierungstemperatur von 730 °C und 790 °C etwa 5 %. Die spezifischen Kapazitäten der vier Partikelarten liegen entsprechend nahe beieinander. Wie bei der Studie von Xu et al. [76] zu sehen ist, können Einzelmessungen

jedoch schwanken, sodass schwierig einzuschätzen ist, wie signifikant der strikte Zusammenhang bei Kim et al. zwischen den Fällen einer Kalzinierungstemperatur zwischen 730 °C und 790 °C und der spezifischen Kapazität ist. Lediglich die spezifische Kapazität derjenigen Sekundärpartikel, die bei 850 °C kalziniert wurden, unterscheidet sich erheblich und ist etwa 7 % kleiner als im Falle einer Kalzinierungstemperatur von 790 °C.

Während Xu et al. [76] darauf abzielten, dass sich die Sekundärpartikel möglichst nur in der morphologischen Ausrichtung der Primärpartikel und nicht zu sehr in deren Größe unterscheiden, betrachten Kim et al. [64] den grundsätzlichen Einfluss der Kalzinierungstemperatur auf die Morphologie und Kristallographie. Aufgrund der stark unterschiedlichen Morphologien der Sekundärpartikel in der Studie von Kim et al. [64] und den durchgeführten elektrochemischen Messungen bei 0,1 C unterstützen ihre Ergebnisse, dass bei niedrigen Entladeraten die Morphologie der Primärpartikel einen relevanten Einfluss auf die spezifische Kapazität haben kann. Da in der Studie von Kim et al. [64] jedoch keine elektrochemischen Messungen bei hohen Entladeraten durchgeführt wurden, lassen sich die Anteile morphologischen bzw. kristallographischen Ursprungs an den Unterschieden zwischen den verschiedenen Partikelarten nicht eindeutig abschätzen.

Die Überlegungen im Zusammenhang mit den Ergebnissen von Xu et al. [76] und Kim et al. [64] motivieren, das verwendete Modell der vorliegenden Arbeit um Grenzflächeneffekte zu erweitern und auf diese Weise den Einfluss der Morphologie auf den Lithiierungsprozess detaillierter zu untersuchen. Gemäß den dargestellten elektrochemischen Messungen ist insbesondere bei kleinen Entladeraten ein relevanter Einfluss auf die spezifische Kapazität zu erwarten. Interessant ist aber auch zu quantifizieren, wie sich der morphologische gegenüber dem kristallographischen Einfluss bei großen Entladeraten verhält.

4.4.3 Schlussfolgerungen

Die Untersuchungen des Abschnitts 4.4 zeigen, dass die kristallographische Orientierung der Primärpartikel einen wesentlichen Einfluss auf die spezifische Kapazität von NMC hat. Dabei ist eindeutig zu erkennen, dass Sekundärpartikel, deren Kristallite eine kristallographische Vorzugsorientierung im Sinne der Messergebnisse aus dem Abschnitt 3.4.2 aufweisen, eine statistisch signifikant größere Kapazität besitzen als Partikel mit einer zufälligen Orientierungsverteilung. Bei einer Entladerate von 1,0 C beträgt der Unterschied im Mittel 5,6 %. Im Vergleich zu einer perfekten radialen Ausrichtung der kristallographischen a-b-Ebenen kann sogar eine weitere Zunahme der spezifischen Kapazität bis zu 13,2 % bewirkt werden. Während für die C-Rate von 0,1 C diese Effekte gering sind und vernachlässigt werden können, nehmen die Unterschiede für Entladeraten von mehr als 2,0 C wesentlich zu.

Diese Zusammenhänge offenbaren, dass die gezielte Einstellung der kristallographischen Orientierungen der Primärpartikel während des Syntheseprozesses polykristalliner Sekundärpartikel zu einer Optimierung der Performance von NMC Kathoden führen kann. Durch die gezielte Orientierung der Kristallite können insbesondere bei hohen C-Raten größere Bereiche des Sekundärpartikels schnell lithiiert und delithiiert

werden. Das führt insgesamt zu höheren Energiedichten, und die Schnellladefähigkeit von NMC Kathoden kann wesentlich verbessert werden. Dies ist insbesondere dann relevant, wenn bei zukünftigen Batterietechnologien, wie etwa Festkörperbatteriezellen, die Anode nicht mehr den ratenlimitierenden Faktor darstellt.

Während bei experimentellen Untersuchungen kaum zwischen morphologischen und kristallographischen Einflussfaktoren differenziert werden kann, ermöglichen die Simulationen der vorliegenden Arbeit eine selektive Untersuchung des kristallographischen Einflusses. Die vorliegenden Simulationsergebnisse liefern eindeutige Hinweise auf einen signifikanten Einfluss der kristallographischen Konfiguration der Sekundärpartikel auf deren elektrochemische Performance und können somit experimentelle Befunde erklären. Da publizierte experimentellen Studien zudem darauf hindeuten, dass zumindest bei niedrigen Entladeraten auch die Morphologie der polykristallinen Sekundärpartikel von Bedeutung ist, bedarf es zukünftig weiterer Simulationen, die zusätzliche Effekte berücksichtigen. Dazu sollte das angewendete Modell um Grenzflächeneffekte zwischen den Primärpartikeln erweitert werden, sodass der morphologische Einfluss in den Simulationen mit abgebildet werden kann.

Da der simulierte Grenzfall perfekt radialer a-b-Ebenen in etwa einer Modellannahme im weit verbreiteten P2D Modell entspricht, zeigen die Simulationen des Abschnitts 4.4 schließlich auch, dass für die Parametrisierung des P2D Modells ein effektiver Diffusionskoeffizient verwendet werden sollte. Auf diese Weise kann der Einfluss der anisotropen Diffusion im Zusammenspiel mit der kristallographischen Orientierung der Primärpartikel näherungsweise berücksichtigt werden. Andernfalls besteht beim P2D Modell die Gefahr, die spezifische Kapazität von NMC Kathoden zu überschätzen.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit ist polykristallines Lithium-Nickel-Mangan-Kobalt-Oxid als ein Vertreter der Übergangsmetall-Schichtoxide hinsichtlich seiner Eigenschaften als Aktivmaterial für Kathoden von Lithium-Ionen-Batterien untersucht worden. Der Fokus lag dabei auf der Analyse morphologischer und kristallographischer Charakteristika polykristalliner Sekundärpartikel und deren Auswirkung auf die elektrochemische Performance des Aktivmaterials. Aufgrund der anisotropen Diffusion in Übergangsmetall-Schichtoxiden wurde untersucht, wie sich die kristallographische Konfiguration der polykristallinen Sekundärpartikel auf den Lithiumtransport und somit auf die spezifische Kapazität einzelner Sekundärpartikel auswirkt. Die Untersuchungen gliedern sich dabei in einen experimentellen Teil, in dem die polykristallinen Sekundärpartikel charakterisiert wurden, und in einen Simulationsteil, in dem die Auswirkungen auf die spezifische Kapazität der Sekundärpartikel untersucht wurden.

Im experimentellen Teil sind Daten von Elektronenrückstreubeugungsmessungen (EBSD) an Querschnitten von fünf polykristallinen NMC622 Sekundärpartikeln analysiert worden. Um morphologische Merkmale zu bestimmen und zu quantifizieren, wurden die Rohdaten zunächst gefiltert und aufbereitet, sodass die einzelnen Kristallite rekonstruiert werden konnten. Da die Daten an zweidimensionalen Querschnitten von Sekundärpartikel erhoben wurden, lassen sich schwerlich detaillierte Rückschlüsse auf die dreidimensionale Morphologie der Kristallite ziehen. Aufgrund der großen Datenmenge von mehreren hundert geschnittenen Körnern können dennoch grundsätzliche Trends und maximale Ausdehnungen der Kristallite abgeschätzt werden. Insbesondere ist bei allen fünf Partikeln zu erkennen, dass die Querschnitte der Primärpartikel tendenziell elongiert sind. So liegt das 50 %-Quantil hinsichtlich des Aspektverhältnisses der Primärpartikel für die fünf Sekundärpartikel bereits bei Werten von 1,53, 1,65, 1,75, 1,58 bzw. 1,60.

Um Korrelationen zwischen morphologischen und kristallographischen Merkmalen zu analysieren, ist auf Basis eines Vektorfeldansatzes eine Auswertungsmethodik entwickelt worden, die für den einschließenden Winkel korrespondierender Vektoren zweier Vektorfelder eine Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung berechnet. Mit dieser Methodik wurde untersucht, in welcher Wechselbeziehung die lange Halbachse der geschnittenen Körner mit der c-Achse der Kristallite stehen. Es zeigt sich, dass sie vorzugsweise senkrecht zueinander stehen. Für das Partikel P3, welches von allen Partikeln am nächsten entlang der Äquatorebene geschnitten wurde, weisen sogar 74 % aller Kristallite einen Winkel zwischen $\pi/2$ und $5\pi/8$ auf. Auch bei den vier weiteren Partikeln steht die c-Achse tendenziell senkrecht auf der längsten Halbachse. Werden ausschließlich Kristallite betrachtet, deren Aspektverhältnisse größer als 1,5 bzw. 2,0 sind und somit die lange Halbachse in der Schnittebene eher der längsten Halbachse der dreidimensional ausgedehnten Körner entspricht, so nimmt dieser Trend eindeutig zu. Bei einem Aspektverhältnis von über 2,0 liegt im Durchschnitt der fünf Partikel der Winkel für über zwei Drittel der Kristallite in dem Intervall $[\pi/2, 5\pi/8]$, während für eine voll-

kommen zufällige Verteilung nur 25 % zu erwarten sind. Diese Ergebnisse zeigen insbesondere für elongierte Primärpartikel eine hohe Korrelation zwischen der Morphologie und Kristallographie, d.h. für einen überwiegenden Teil der elongierten Primärpartikel steht die lange Halbachse senkrecht zur kristallographischen c-Achse.

Als weiterer Anwendungsfall wurde die entwickelte Auswertungsmethodik auf den EBSD-Rohdatensatz angewendet, wobei die zwei Vektorfelder einerseits aus den gemessenen Orientierungen der c-Achsen, andererseits aus in Bezug auf die sphärische Gestalt der Sekundärpartikel radial ausgerichteten Referenzvektoren bestehen. Dabei ist festzustellen, dass die polykristallinen Sekundärpartikel eine ausgeprägte radiale Textur aufweisen und die Wahrscheinlichkeitsverteilung des Winkels zwischen den a-b-Ebenen und den radialen Referenzvektoren im Mittel einer Gaußverteilung der Form $g(\Delta\alpha) = 2{,}15 \cdot \exp\left(-\left(\frac{\Delta\alpha}{0{,}35}\right)^2\right) + 0{,}45 \cdot \exp\left(-\left(\frac{\Delta\alpha - 1{,}00}{0{,}42}\right)^2\right)$ entspricht. Durch nachfolgende Untersuchungen konnte der erste Peak auf die radiale Ausrichtung der elongierten Kristallite zurückgeführt werden. Um die Ursache des zweiten Peaks zu erklären, wurden abschließend die rekonstruierten Korngrenzen analysiert. Dabei zeigt sich die vermehrte Existenz von Zwillingskorngrenzen entlang der $(\bar{1}\ 1\ 0\ 4)$ Ebene. Eine räumliche Auflösung sowohl der Zwillingskrongrenzen als auch der Datenpunkte, die den zweiten Gaußpeak verursachen, weisen schließlich darauf hin, dass der zweite Gaußpeak von Zwillingen verursacht wird, die sich an bereits radial ausgerichteten Kristalliten gebildet hatten.

Ergänzend zu den experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit, sollten zukünftige Untersuchungen insbesondere die dreidimensionale Morphologie der Primärpartikel umfassen. Sowohl in der vorliegenden Arbeit als auch in Studien anderer Autoren [76, 64, 68, 58] wird die Gestalt der einzelnen Kristallite anhand von Querschnitten oder Oberflächenaufnahmen eingeschätzt. Bisher sind jedoch keine dreidimensionalen Informationen über die Form und Größe der Primärpartikel in polykristallinen Sekundärpartikeln berichtet worden. Als mögliche Methode könnte eine sequenzielle Kombination aus FIB Materialabtragung und EBSD-Messung angewendet werden oder als zerstörungsfreie Methode die Röntgentomographie. Dreidimensionale morphologische Daten könnten hinsichtlich der Auswertungsmethoden der vorliegenden Arbeit zwei wesentliche Weiterentwicklungen ermöglichen. Zum einen können mit räumlich dreidimensionalen Daten die Form und die Größe der Kristallite präzise bestimmt und quantifiziert werden. Hinsichtlich dieser beiden Eigenschaften lassen sich anhand der Querschnitte nur bedingt aussagekräftige Werte ermitteln, sodass räumlich dreidimensionale Daten einen wesentlichen Erkenntnisgewinn ermöglichen. Zum anderen liefern dreidimensionale Informationen über die Morphologie der Kristallite genauere Daten über die räumliche Orientierung der längsten Halbachse. Obwohl in dieser Arbeit näherungsweise angenommen wurde, dass die längste Halbachse in der Schnittebene liegt, konnten sowohl eindeutige Trends hinsichtlich der Korrelation zwischen der c-Achse und der längsten Halbachse festgestellt werden, als auch die Tendenz, dass die längste Halbachse radial ausgerichtet ist. Mit räumlich dreidimensionalen Informationen über die Orientierung der längsten Halbachse der Kristallite können jedoch quantitativ prä-

zisere Ergebnisse erzielt werden. Dabei wird erwartet, dass die beobachteten Trends der vorliegenden Arbeit stärker ausgeprägt sein werden – dies gilt es zu überprüfen.

Neben den bereits erwähnten und identifizierten Zwillingskorngrenzen in den polykristallinen Sekundärpartikeln wurde bei der Analyse der rekonstruierten Korngrenzen ein weiterer Peak bei einem Winkel von 60° in der Achse-Winkel Repräsentation ermittelt. Für diesen Peak kann weder ein morphologischer noch ein kristallographischer Ursprung eindeutig festgestellt werden. Deshalb werden folgende weiterführende Untersuchungen vorgeschlagen, um die Ursache des Peak zu analysieren: Transmissionselektronenmikroskopische Methoden könnten etwa gewählt werden, um die Bereiche der rekonstruierten Korngrenzen detailliert zu untersuchen. Eine wesentliche Herausforderung besteht dabei darin, die entsprechenden 60° Korngrenzen zu identifizieren und zu lokalisieren und an derselben Stelle weitere elektronenmikroskopische Experimente durchzuführen. Ist dies gelungen, könnten etwa mittels HAADF-STEM, HRTEM oder SAED aufschlussreiche Informationen über die kristallographische Ausprägung der Korngrenzen gewonnen werden. Falls der Peak bei 60° jedoch einen morphologischen Ursprung hat und die rekonstruierten Korngrenzen keine Korngrenzen im engeren Sinne sind, sondern lediglich ein mehr oder weniger stark ausgeprägter Kontakt zweier Kristallite zugrunde liegt, könnten ggf. SEM-Aufnahmen von derselben Querschnittsfläche, an der auch die EBSD-Messung durchgeführt wurde, entscheidene Hinweise auf den Ursprung liefern, indem etwa Unstetigkeiten im Vorkommen des Aktivmaterials festgestellt werden können.

Da die EBSD-Messungen zusammen mit den Auswertungsmethodiken der vorliegenden Arbeit umfangreiche Informationen über morphologische und insbesondere kristallographische Merkmale polykristalliner Sekundärpartikel liefern, erscheint es sinnvoll, die Methodik zukünftig auch für andere Materialsysteme oder modifizierte Übergangsmetall-Schichtoxide anzuwenden. Der größte Erkenntnisgewinn ist dabei bei polykristallinen Aktivmaterialien zu erwarten. Nichtsdestotrotz könnte etwa auch eine Korrelationsanalyse im Sinne dieser Arbeit hinsichtlich morphologischer und kristallographischer Merkmale einkristalliner Aktivmaterialien neue Erkenntnisse liefern – wie etwa statistische Informationen über den Anteil basaler Oberflächen.

Grundsätzlich ist anzumerken, dass die experimentellen Methoden der vorliegenden Arbeit unabhängig von der Batterietechnologie, in der die Aktivmaterialien eingesetzt werden, Verwendung finden können. Im Hinblick auf Feststoffbatterien könnte die Einbeziehung des Elektrolyten in die EBSD-Analyse sogar weitere Informationen liefern – sei es über den Elektrolyten selbst oder über die Grenzflächen zwischen dem Elektrolyten und dem Aktivmaterial.

Der Simulationsteil dieser Arbeit zielte darauf ab, den Einfluss der kristallographischen Textur polykristalliner Sekundärpartikel auf den Lithiierungsprozess unter Berücksichtigung anisotroper Diffusion in Übergangsmetall-Schichtoxiden zu untersuchen. Dazu wurde auf Basis eines thermodynamisch konsistenten Transportmodells für Lithium-Ionen-Batterien ein dreidimensionales Simulationsmodell verwendet. Das realisierte Modell bildete dabei ein einzelnes Sekundärpartikel ab, das in einer Art Halbzellenkonfiguration gegen eine Lithiumanode betrieben wurde. Als Aktivmaterial der Kathode wurde NMC111 verwendet, da die entsprechenden Materialparameter in der

Literatur bereits etabliert und vielfach validiert worden sind. Im Unterschied zur üblichen Herangehensweise wurde der Diffusionstensor in der vorliegenden Arbeit als anisotrop parametrisiert, um die atomare Struktur der Schichtoxide abzubilden. So wurde der Eintrag im Diffusionstensor, der den Fluss in c-Richtung charakterisiert, um Größenordnungen kleiner angenommen als in der a-b-Ebene des Kristalls. Um diese Richtungsabhängigkeit in das Modell zu übertragen, wurde ein sphärisches Sekundärpartikel generiert, das entlang der drei Kugelkoordinaten in Segmente unterteilt war. Dabei wurde jedem Segment ein individuell rotiertes, lokales Koordinatensystem zugewiesen, das die kristallographische Orientierung des Primärpartikels und somit die anisotrope Diffusivität abbildete. Insgesamt wurde auf diese Weise das elektrochemische Verhalten eines sphärischen Sekundärpartikels untersucht, das eine polykristalline Struktur aufwies und in dem der Diffusionsprozess in jedem Kristallit bevorzugt in den a-b-Ebenen stattfand.

Das dreidimensionale Simulationsmodell wurde in der kommerziellen Software COMSOL Multiphysics® konstruiert und wurde numerisch mittels Finite-Elemente-Methode simuliert. Um ein gutes Lösungsverhalten und eine hohe Genauigkeit der Berechnungen zu gewährleisten, wurde eine obligatorische Netzstudie durchgeführt. Durch die systematische Variation der Diskretisierung und der Auswertung ausgewählter Bewertungskriterien konnte schließlich eine räumliche Diskretisierung identifiziert werden, die sehr präzise Simulationsergebnisse liefert und dabei innerhalb einer annehmbaren Zeit konvergiert. Die entsprechenden Einstellungen zur Generierung der finiten Elemente wurden für alle weiteren Simulationen der Arbeit genutzt.

Um das globale Verhalten des aufgesetzten Simulationsmodells zu untersuchen, ist eine Sensitivitätsanalyse der Parameter durchgeführt worden. Dabei wurden zwei Herangehensweisen aus der Literatur miteinander kombiniert. Die Sobol-Indices quantifizieren den Anteil eines Parameters an der Gesamtvarianz eines Modells und somit die globale Sensitivität des Modells gegenüber dem jeweiligen Parameter. Sie eignen sich besonders für mathematische Modelle, bei denen die Varianz analytisch berechnet werden kann. Zudem können sie nur sinnvoll berechnet werden, wenn eine eindeutige Zuordnung zwischen dem Definitionsbereich und dem Wertebereich des Modells besteht. Die Varianzanalyse (ANOVA, engl. *analysis of variances*) dagegen hat seinen Ursprung in der Auswertung experimenteller Daten, die statistischen Schwankungen unterliegen. Vor diesem Hintergrund zielt die ANOVA darauf ab, signifikante Faktoren von denen zu differenzieren, die im Hinblick auf die Schwankungen keinen signifikanten Einfluss haben. Der Ansatz, über die Varianzen die Bedeutung der einzelnen Faktoren zu bestimmten, gleicht der Herangehensweise bei der Bestimmung der Sobol-Indices. Da bei den durchgeführten elektrochemischen Simulationen ein zufälliger Einflussfaktor in Form der kristallographischen Konfiguration der polykristallinen Sekundärpartikel modelliert wurde, sind in der vorliegenden Arbeit beide Methoden miteinander kombiniert worden. Mittels der ANOVA wurden die Varianzen der einzelnen Einflussfaktoren bestimmt. Anhand dieser wurde nicht wie in der ANOVA die Signifikanz der Einflussfaktoren bestimmt, sondern analog zu den Sobol-Indices wurden normierte Sensitivitätsindices berechnet. Mit dieser kombinierten Methode kann

das globale Verhalten des implementierten elektrochemischen Modells systematisch untersucht und durch die normierten Sensitivitätsindices quantifiziert werden.

Mithilfe der Sensitivitätsanalyse wurde der grundsätzliche Einfluss der Morphologie in Form der Segmentierung des Sekundärpartikels in Primärpartikel untersucht und in Form des Radius des Sekundärpartikels analysiert. Außerdem ist die Diffusivität sowohl in der a-b-Ebene als auch in c-Richtung um Größenordnungen variiert worden, um zu untersuchen, wie sensitiv das Modell gegenüber diesen Parametern ist. Die Sensitivitätsanalysen wurden dabei für unterschiedliche Entladeraten sowie für zufällige kristallographische Konfigurationen und auch für Texturen durchgeführt, die auf den EBSD-Messungen basieren. Letztlich ist für das angewendete elektrochemische Modell festzustellen, dass die Segmentierung den Lithiierungsgrad der Sekundärpartikel nicht nennenswert beeinflusst und der Lithiierungsgrad primär von der Diffusivität in der a-b-Ebene, dem Radius sowie der Wechselwirkung zwischen diesen beiden Faktoren abhängt. Im betrachteten Wertebereich des Parameterraums dominiert die Diffusivität in der a-b-Ebene den Lithiierungsgrad mit einem Sensitivitätsindex, der in allen betrachteten Parameterstudien größer als 0,7 ist. Hierbei ist jedoch anzumerken, dass die Diffusivität in der a-b-Ebene um insgesamt vier Größenordnungen variiert wurde, um in der Sensitivitätsanalyse auch Bereiche abzudecken, die möglicherweise mit unterschiedlichen Aktivmaterialien erreicht werden können. Durch die Anwendung eines multiplen Mittelwertvergleichs werden über die reine Sensitivität hinaus Trends identifiziert. Wie zu erwarten, wird festgestellt, dass der Lithiierungsgrad des Sekundärpartikels sowohl mit zunehmender Diffusivität in der a-b-Ebene als auch mit abnehmendem Partikelradius zunimmt. Dagegen offenbart der multiple Mittelwertvergleich des Wechselwirkungsterms zwischen dem Radius und der Diffusivität interessante Zusammenhänge. So ist etwa zu erkennen, dass für unterschiedliche Partikelradien der Lithiierungsgrad mit zunehmender Diffusivität unterschiedlich schnell konvergiert, jedoch für beide betrachteten Partikelradien für die jeweilige Entladerate gegen nahezu den gleichen Wert. Dieser Zusammenhang zeigt die prinzipielle Stärke der Sensitivitätsanalyse, die zusammen mit dem multiplen Mittelwertvergleich die Wechselwirkungen zwischen den Parametern in komplexen Modellen offenbaren kann.

Nach der globalen Betrachtung des Modells und seines Verhaltens wurde abschließend konkret untersucht, wie sich unterschiedliche kristallographische Konfigurationen auf die spezifische Kapazität eines polykristallinen NMC111 Sekundärpartikels auswirken. Im Fokus standen dabei zufällige kristallographische Orientierungsverteilungen der Primärpartikel sowie Texturen, die der gemessenen EBSD-Statistik aus dem experimentellen Teil der vorliegenden Arbeit entsprechen. Für beide Fälle wurden für Entladeraten von 0,1 C, 1,0 C, 2,0 C und 5,0 C jeweils etwa 50 Realisierungen simuliert und statistisch analysiert. Dabei wurde festgestellt, dass für alle Entladeraten und für beide kristallographischen Fälle die spezifische Kapazität der Sekundärpartikel normalverteilt ist. Mittels t-Tests kann bei einem Signifikanzlevel von 0,05 die Nullhypothese identischer Erwartungswerte abgelehnt werden. Dementsprechend ist der Einfluss der kristallographischen Orientierungsverteilung im Hinblick auf die spezifische Kapazität signifikant. Dabei ist die spezifische Kapazität der Sekundärpartikel, die gemäß der EBSD-Statistik eine radiale kristallographische Textur aufweisen, für die vier Entla-

deraten im Durchschnitt um 0,5 %, 5,6 %, 9,0 % bzw. 9,0 % größer als im Fall zufällig orientierter Kristallite.

Als Grenzfall wurden zudem perfekt radial ausgerichtete a-b-Ebenen simuliert. Für die vier betrachteten Entladeraten stellen sie jeweils die Konfiguration größter spezifischer Kapazität dar. Die Differenz zwischen dem perfekt radialen Fall und den mittleren Kapazitäten der EBSD-ähnlichen Partikel ist mit 1,0 %, 13,2 %, 21,3 % bzw. 28,9 % sehr groß – abgesehen vom Fall einer sehr kleinen Entladerate. Obwohl die mittels EBSD untersuchten Sekundärpartikel bereits eine überwiegend radiale Textur aufweisen, verdeutlicht der Vergleich mit dem Grenzfall, dass ein weiteres, großes Optimierungspotential besteht. Der perfekt radial ausgerichtete Diffusionsprozess ist zudem eine Annahme im weit verbreiteten P2D Modell. Gemäß den Berechnungen in der vorliegenden Arbeit scheint diese Modellannahme tendenziell zu einer Überschätzung der spezifischen Kapazität der Sekundärpartikel zu führen, sofern der Diffusionskoeffizient nicht korrigiert oder ein effektiver Diffusionskoeffizient verwendet wird.

Der Vergleich mit experimentellen Studien an nickelreichen Übergangsmetall-Schichtoxiden deutet darauf hin, dass insbesondere bei niedrigen Entladeraten auch die Morphologie der polykristallinen Sekundärpartikel einen Einfluss auf die spezifische Kapazität des Aktivmaterials hat. Da das Modell in der aktuellen Form kaum von der Gestalt der Primärpartikel abhängig ist, gilt es, das Modell zukünftig in diese Richtung weiterzuentwickeln. Während im gegenwärtigen Modell eine stetige Lithiumkonzentration an den Grenzflächen zwischen den einzelnen Primärpartikeln angenommen wird, sollten zukünftig differenziertere Modellannahmen für die Grenzflächen getroffen werden. Grundsätzlich zeigt die Analyse der Korngrenzen aus dem experimentellen Teil der vorliegenden Arbeit, dass eine Grenzfläche viele verschiedene Ausprägungen haben kann. Außerdem können Poren existieren, die einen Lithiumtransport zwischen Primärpartikeln verhindern. Insgesamt bedarf es einer detaillierten, physikbasierten Modellierung der Grenzflächen in polykristallinen Sekundärpartikeln, um zusätzlich den Einfluss der Morphologie der Partikel auf die spezifische Kapazität des Aktivmaterials zu simulieren und zu quantifizieren. Während im Experiment nur schwierig zwischen morphologischen und kristallographischen Einflüssen differenziert werden kann, liefert ein entsprechend erweitertes Modell diese Möglichkeit.

Um auf der Grundlage des bisherigen Modells Fragestellungen zu anderen Bereichen der Batterieforschung zu untersuchen, erscheint die Betrachtung der mechanischen Degradation eine weitere sinnvolle Weiterentwicklung. Da nicht nur der Lithiumtransport, sondern auch das mechanische Verhalten der Übergangsmetall-Schichtoxide stark anisotrop ist, zeigen viele Studien, dass die Lebensdauer der polykristallinen Sekundärpartikel wesentlich von deren morphologischer und kristallographischer Konfiguration abhängig ist [76, 64, 81, 45, 68, 69, 73]. Da das bisherige Modell bereits die Möglichkeiten bietet, die kristallographischen Orientierungen gezielt und auch auf der Basis experimenteller Ergebnisse einzustellen sowie die Segmentierung des Sekundärpartikels in Primärpartikel zu variieren, bildet es eine gute Basis, um auch das anisotrope mechanische Verhalten der Sekundärpartikel zu implementieren und zu untersuchen.

Anhang

A.1 Analyse der EBSD Daten

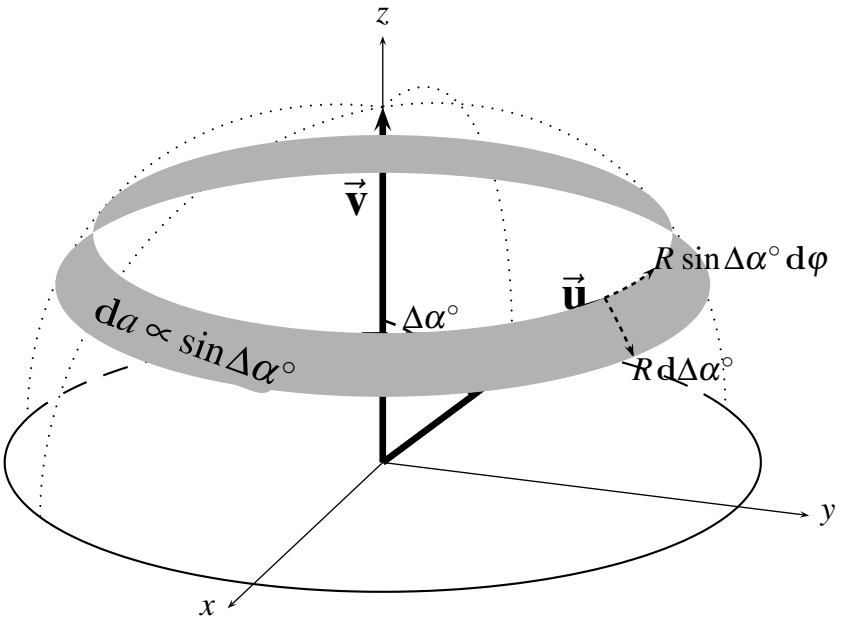
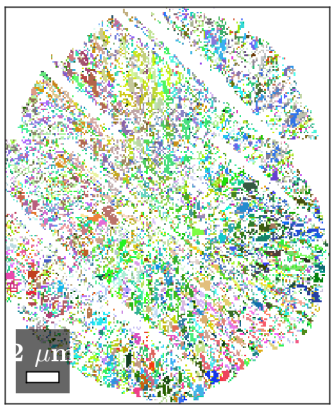


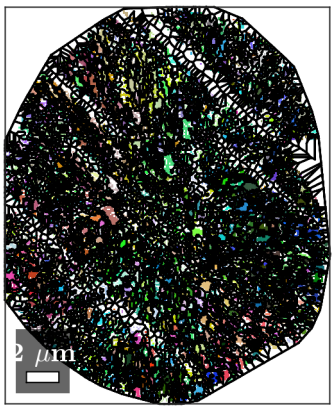
Abbildung A.1: Infinitesimale ringförmige Oberfläche d*a* einer Kugel, die die intrinsische sinusförmige Wahrscheinlichkeitsverteilung zufälliger Missorientierungen veranschaulicht, nach Wegener et al. [119]

Tabelle A.1: Zusammenfassung der Minimal-, Maximal- und Peakwerte der Statistiken zu den morphologischen Charakteristika der Körner (Kö.) bzw. Ellipsen (El.) für alle fünf Partikel

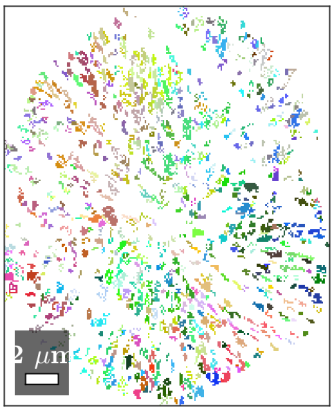
Charakteristika		P1		P2		P3		P4		P5		∅	
		Kö.	El.	Kö.	El.	Kö.	El.	Kö.	El.	Kö.	El.	Kö.	El.
Schnittfläche /µm^2	max	2,79	–	1,59	–	2,69	–	1,09	–	1,70	–	1,97	–
	min	0,07	–	0,04	–	0,04	–	0,01	–	0,01	–	0,03	–
	Peak	0,38	–	0,12	–	0,12	–	0,08	–	0,08	–	0,16	–
Umfang /µm	max	7,42	6,06	5,73	4,61	9,38	6,49	5,37	4,22	7,10	5,72	7,00	5,42
	min	1,07	0,95	0,85	0,74	0,84	0,76	0,49	0,42	0,43	0,39	0,74	0,65
	Peak	2,40	2,30	1,50	1,30	1,50	1,30	1,50	1,10	1,50	1,10	1,68	1,42
max. Durchm. /µm	max	2,97	2,48	2,47	2,13	3,71	2,99	2,14	1,81	3,00	2,62	2,86	2,41
	min	0,41	0,35	0,33	0,28	0,30	0,28	0,17	0,15	0,18	0,15	0,28	0,24
	Peak	0,93	0,88	0,63	0,62	0,53	0,47	0,53	0,53	0,48	0,43	0,62	0,59
min. Durchm. /µm	max	1,74	1,59	1,38	1,18	1,64	1,40	1,00	0,87	1,30	1,15	1,41	1,24
	min	0,19	0,20	0,12	0,12	0,15	0,15	0,09	0,09	0,08	0,09	0,13	0,13
	Peak	0,46	0,49	0,51	0,44	0,39	0,34	0,34	0,30	0,29	0,34	0,40	0,38



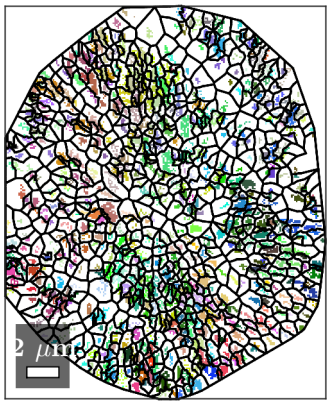
(a) Bunge Falschfarbenbild der EBSD-Rohmessdaten



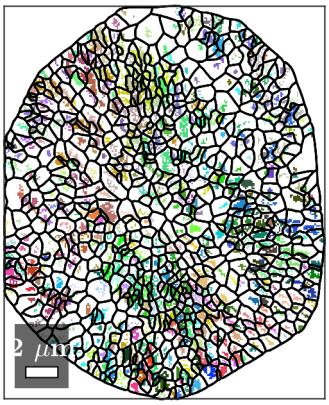
(b) Rekonstruierte Körner mittels `calcGrains`



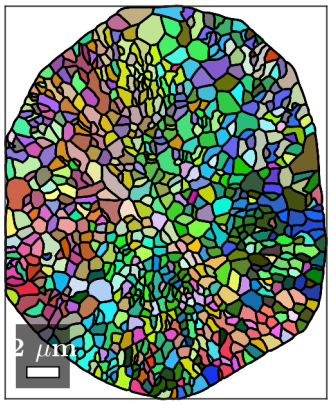
(c) Bunge Falschfarbenbild der gefilterten EBSD-Daten



(d) Rekonstruierte Körner mittels `calcGrains`

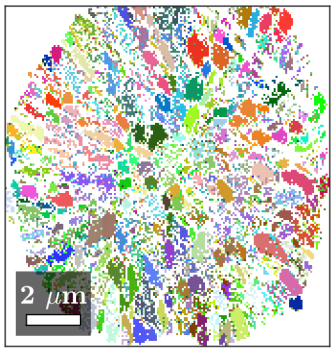


(e) Geglättete Korngrenzen mittels `smooth`

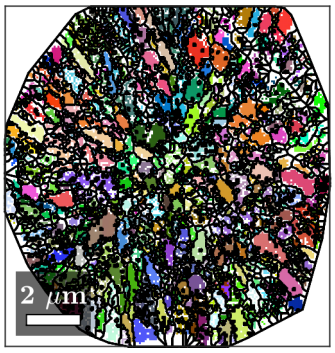


(f) Bunge Falschfarbenbild der durchschnittlichen Orientierung der Körner

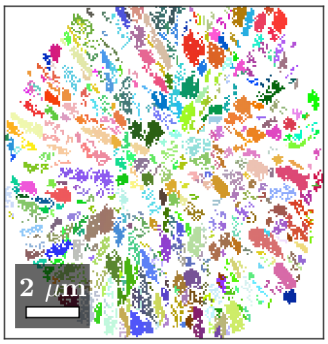
Abbildung A.2: Analyse mittels MTEX, um aus den EBSD-Rohmessdaten die Körner innerhalb des Sekundärpartikels P1 zu rekonstruieren



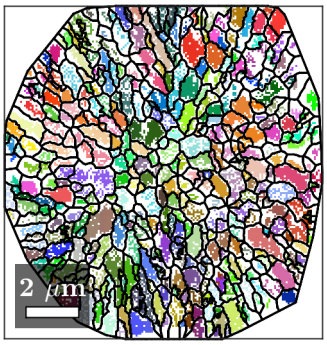
(a) Bunge Falschfarbenbild der EBSD-Rohmessdaten



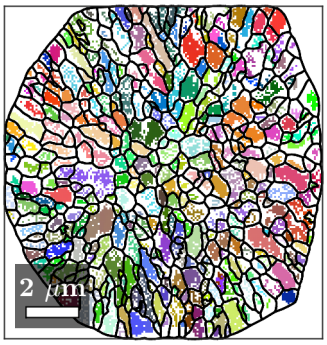
(b) Rekonstruierte Körner mittels `calcGrains`



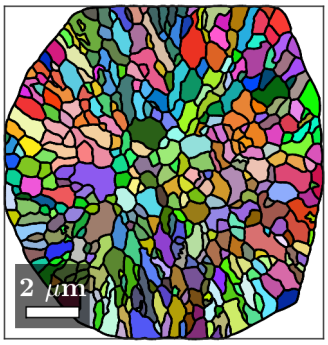
(c) Bunge Falschfarbenbild der gefilterten EBSD-Daten



(d) Rekonstruierte Körner mittels `calcGrains`

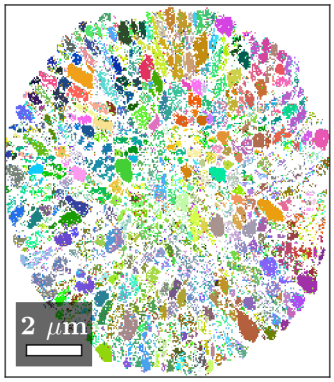


(e) Geglättete Korngrenzen mittels `smooth`

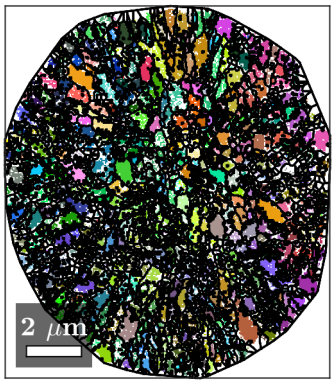


(f) Bunge Falschfarbenbild der durchschnittlichen Orientierung der Körner

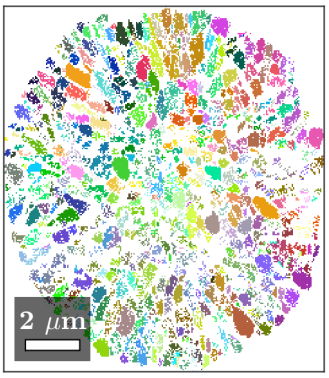
Abbildung A.3: Analyse mittels MTEX, um aus den EBSD-Rohmessdaten die Körner innerhalb des Sekundärpartikels P2 zu rekonstruieren



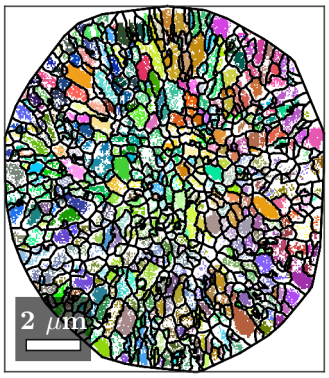
(a) Bunge Falschfarbenbild der EBSD-Rohmessdaten



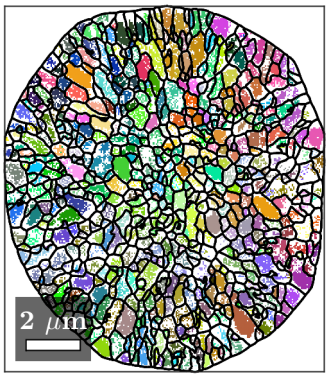
(b) Rekonstruierte Körner mittels `calcGrains`



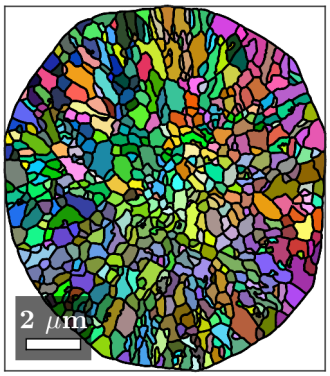
(c) Bunge Falschfarbenbild der gefilterten EBSD-Daten



(d) Rekonstruierte Körner mittels `calcGrains`

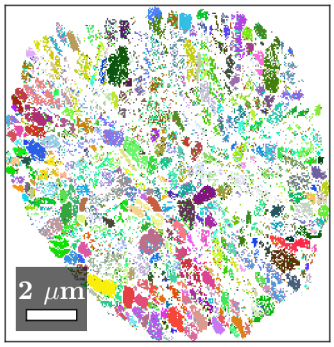


(e) Geglättete Korngrenzen mittels `smooth`

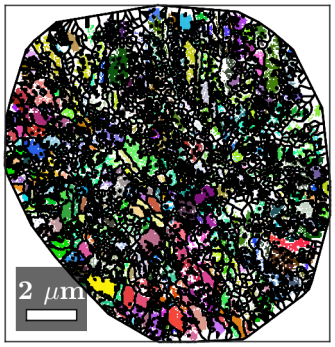


(f) Bunge Falschfarbenbild der durchschnittlichen Orientierung der Körner

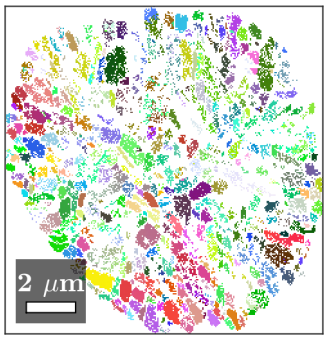
Abbildung A.4: Analyse mittels MTEX, um aus den EBSD-Rohmessdaten die Körner innerhalb des Sekundärpartikels P4 zu rekonstruieren



(a) Bunge Falschfarbenbild der EBSD-Rohmessdaten



(b) Rekonstruierte Körner mittels `calcGrains`



(c) Bunge Falschfarbenbild der gefilterten EBSD-Daten



(d) Rekonstruierte Körner mittels `calcGrains`

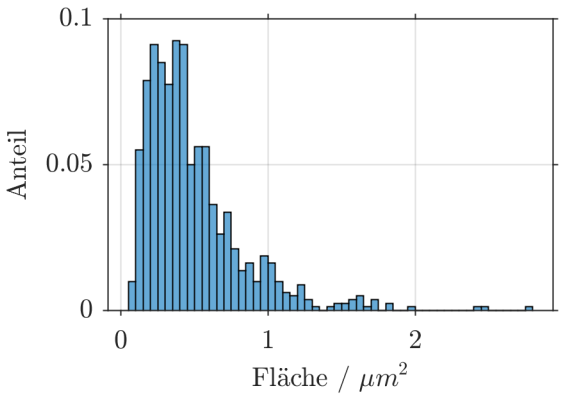


(e) Geglättete Korngrenzen mittels `smooth`

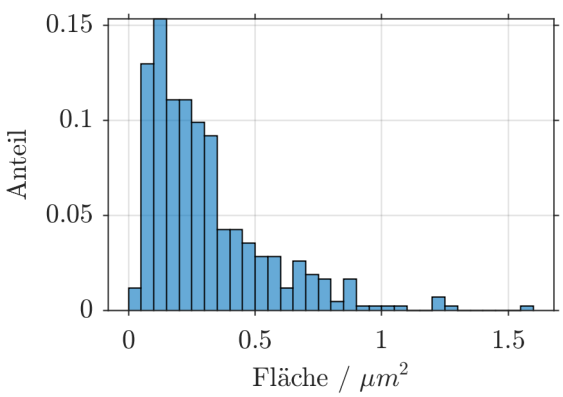


(f) Bunge Falschfarbenbild der durchschnittlichen Orientierung der Körner

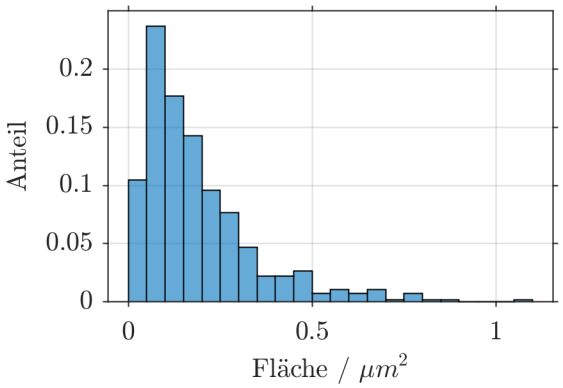
Abbildung A.5: Analyse mittels MTEX, um aus den EBSD-Rohmessdaten die Körner innerhalb des Sekundärpartikels P5 zu rekonstruieren



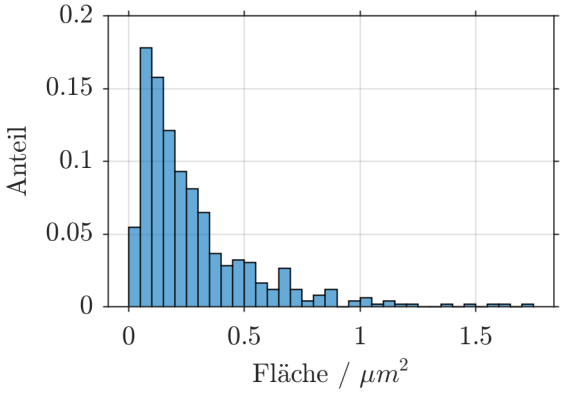
(a) Partikel P1



(b) Partikel P2

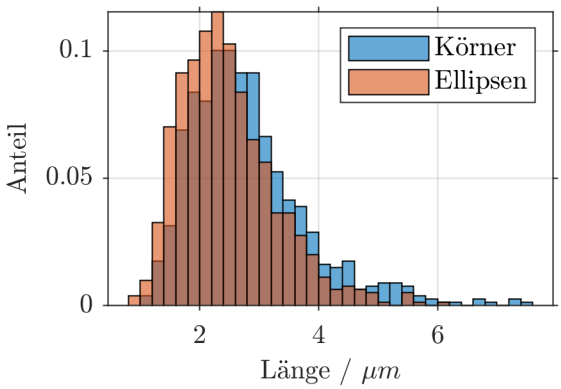


(c) Partikel P4

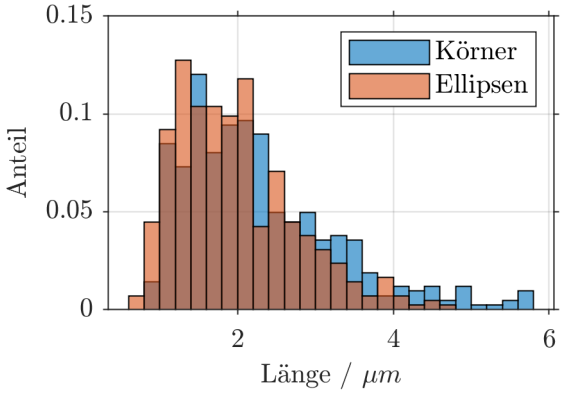


(d) Partikel P5

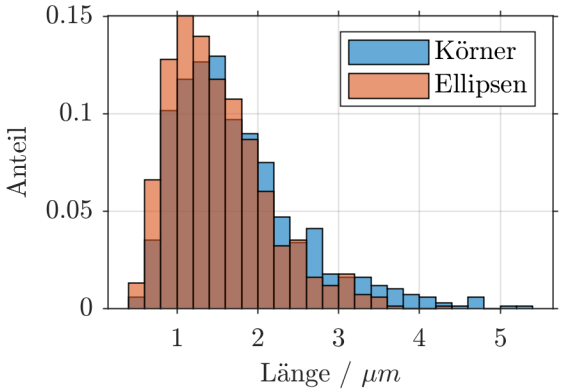
Abbildung A.6: Flächen der geschnittenen Körner für die Partikel P1, P2, P4 und P5



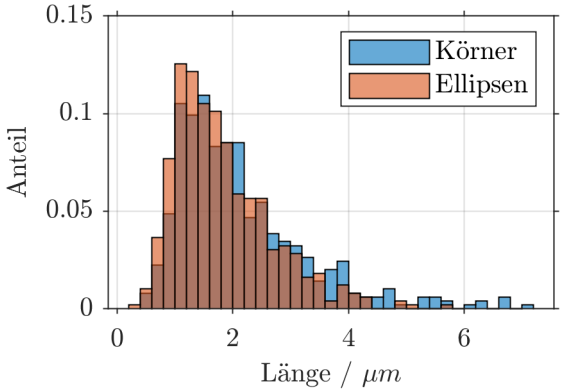
(a) Partikel P1



(b) Partikel P2

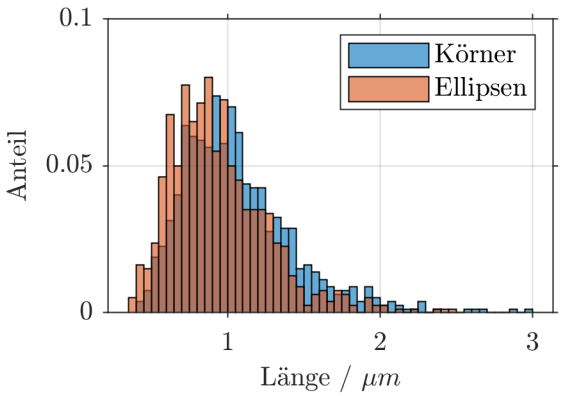


(c) Partikel P4

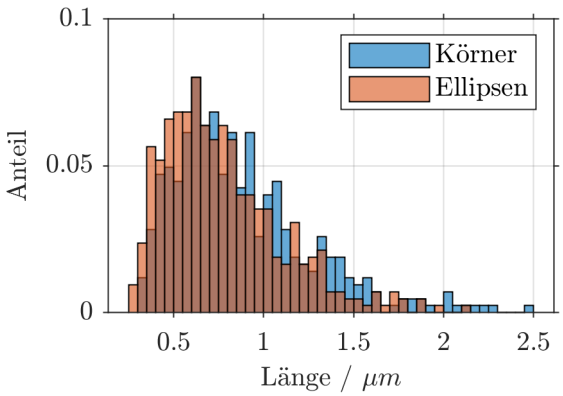


(d) Partikel P5

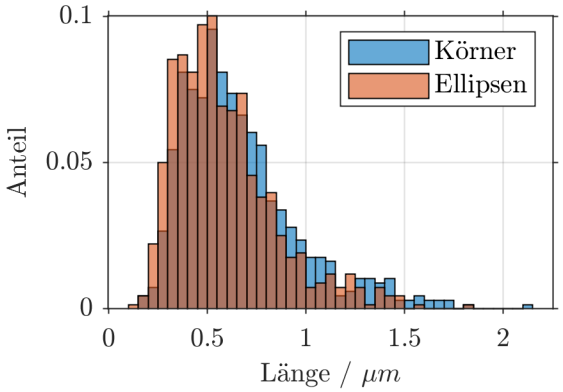
Abbildung A.7: Umfänge der geschnittenen Körner und der gefitteten Ellipsen für die Partikel P1, P2, P4 und P5



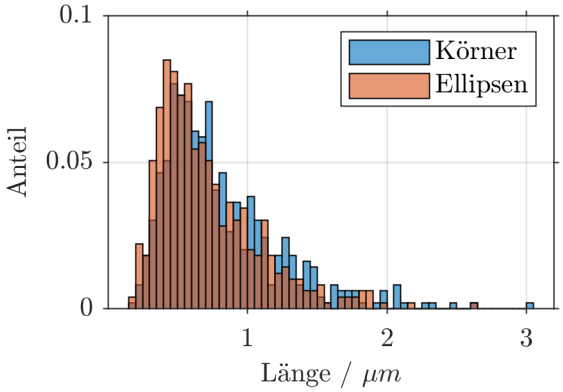
(a) Partikel P1



(b) Partikel P2

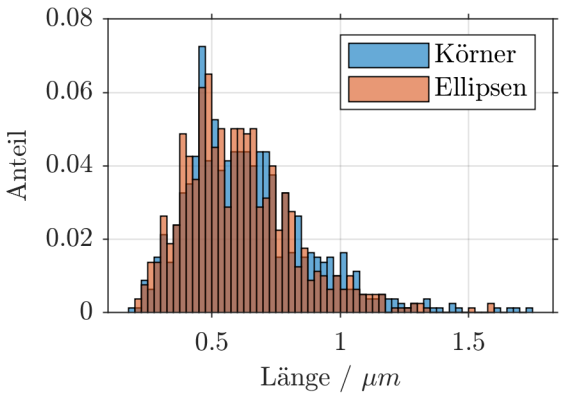


(c) Partikel P4

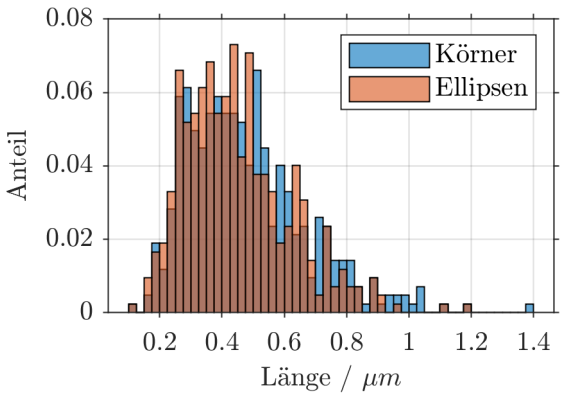


(d) Partikel P5

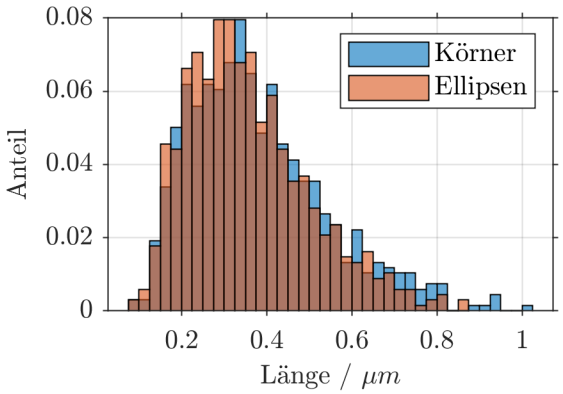
Abbildung A.8: Längste Durchmesser der geschnittenen Körner und der gefitteten Ellipsen für die Partikel P1, P2, P4 und P5



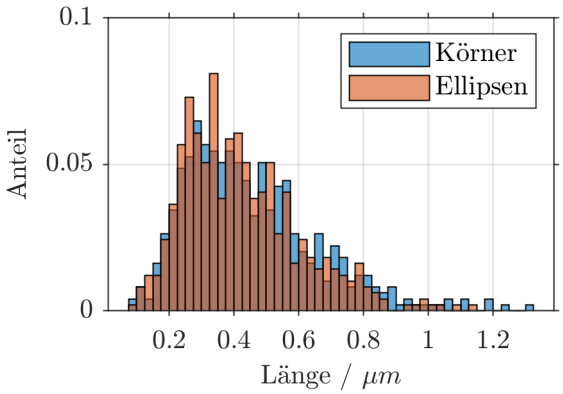
(a) Partikel P1



(b) Partikel P2

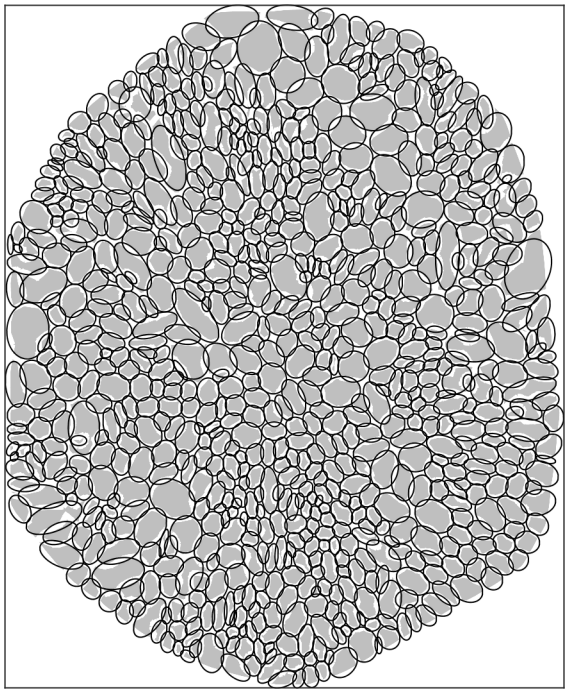


(c) Partikel P4

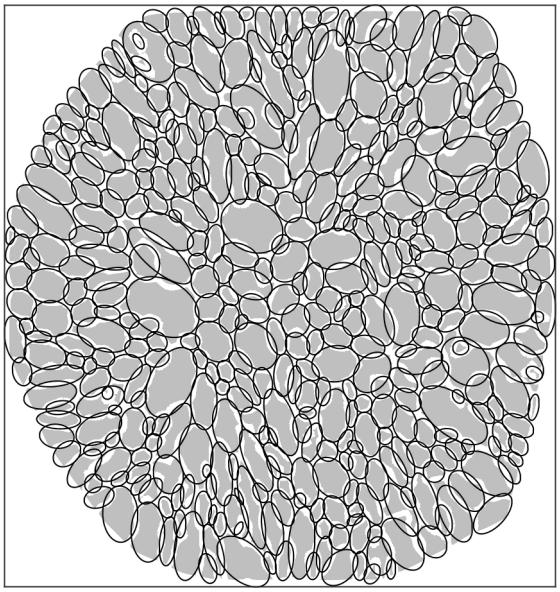


(d) Partikel P5

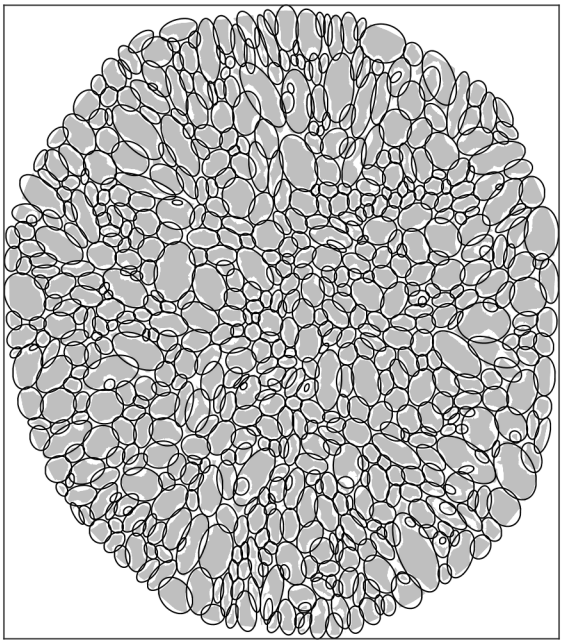
Abbildung A.9: Kürzeste Durchmesser der geschnittenen Körner und der gefitteten Ellipsen für die Partikel P1, P2, P4 und P5



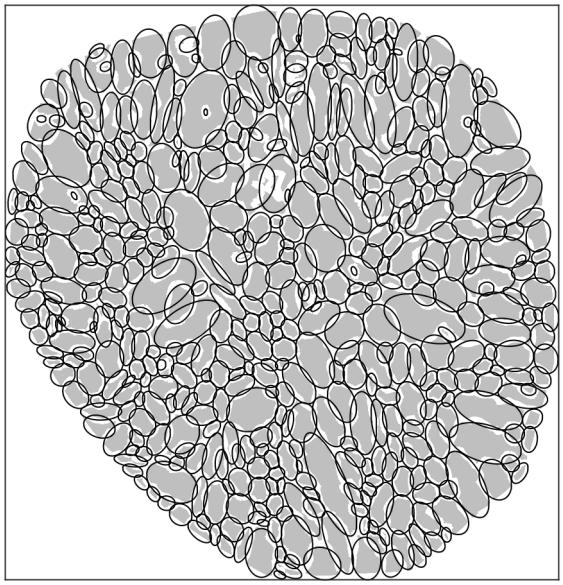
(a) Partikel P1



(b) Partikel P2

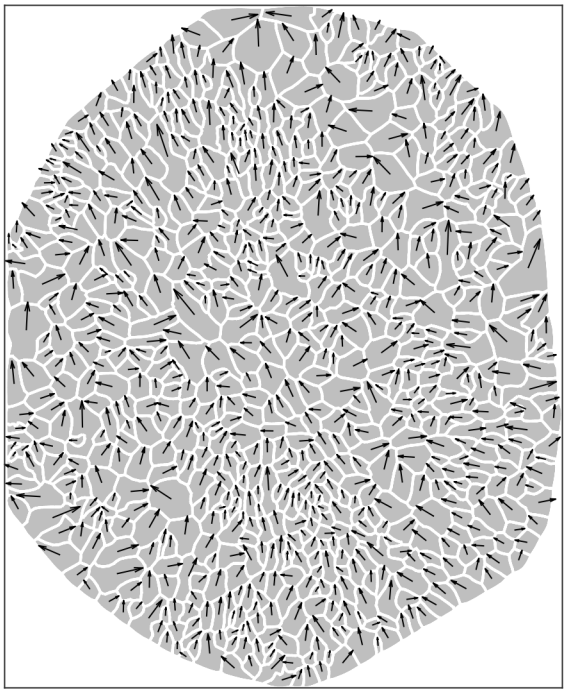


(c) Partikel P4

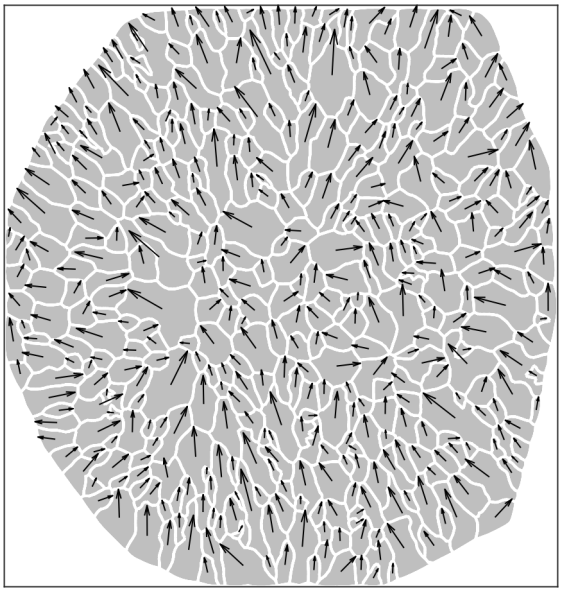


(d) Partikel P5

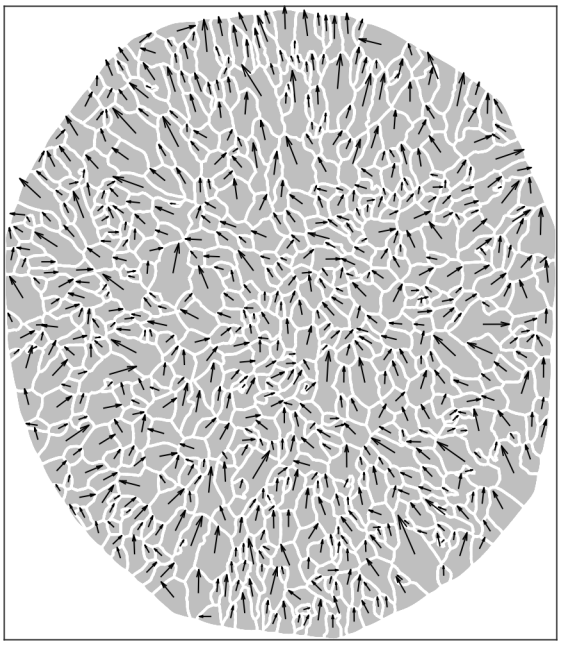
Abbildung A.10: Visualisierung der gefitteten Ellipsen für die geschnittenen Körner der Partikel P1, P2, P4 und P5



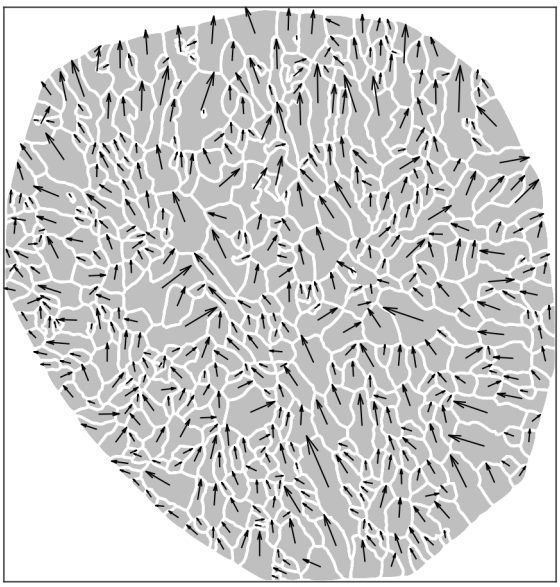
(a) Partikel P1



(b) Partikel P2

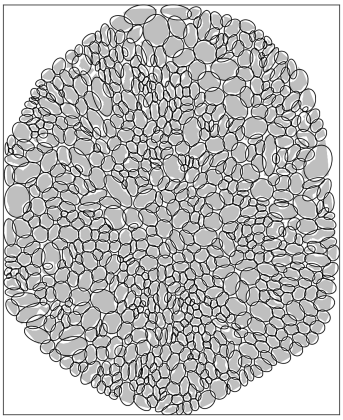


(c) Partikel P4

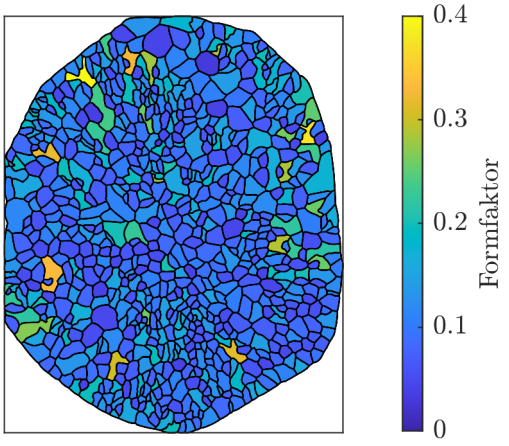


(d) Partikel P5

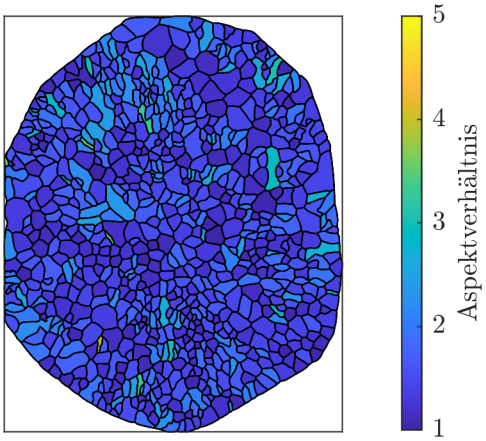
Abbildung A.11: Visualisierung der langen Halbachsen für die geschnittenen Körner der Partikel P1, P2, P4 und P5



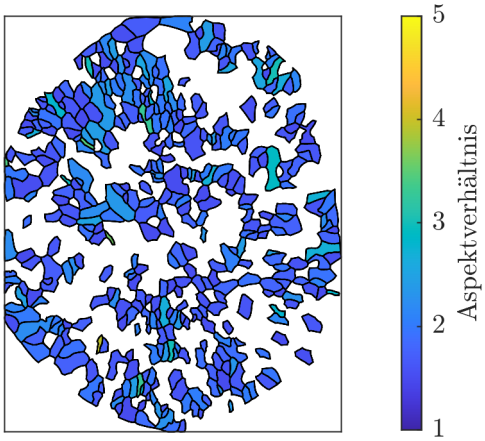
(a) Visualisierung der gefitteten Ellipsen



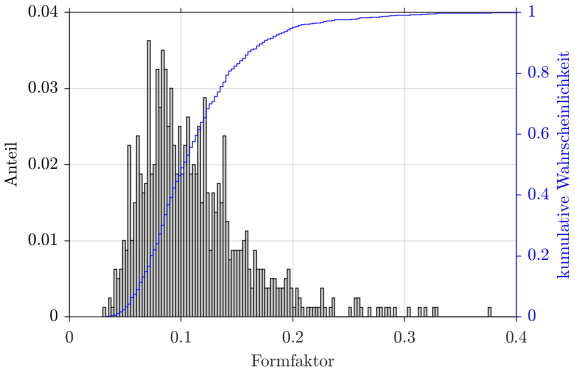
(b) Den Körnern zugeordneter Formfaktor



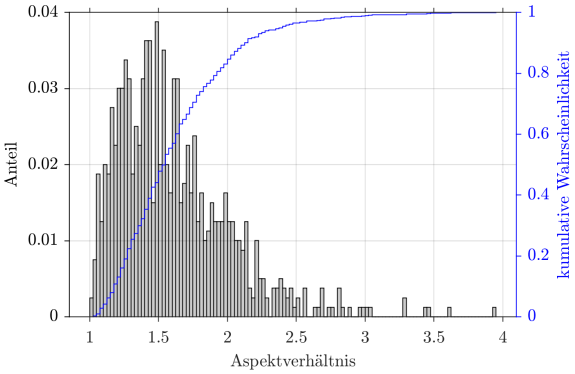
(c) Den Körnern zugeordnetes Aspektverhältnis



(d) Körner mit einem Aspektverhältnis $> 1{,}5$

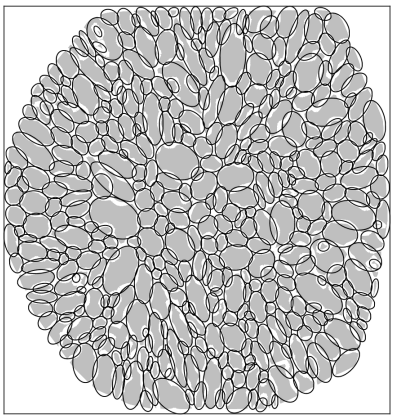


(e) Histogramm und kumulative Wahrscheinlichkeit des Formfaktors

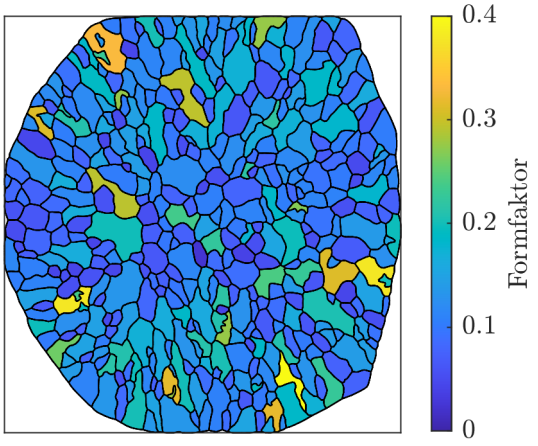


(f) Histogramm und kumulative Wahrscheinlichkeit des Aspektverhältnisses

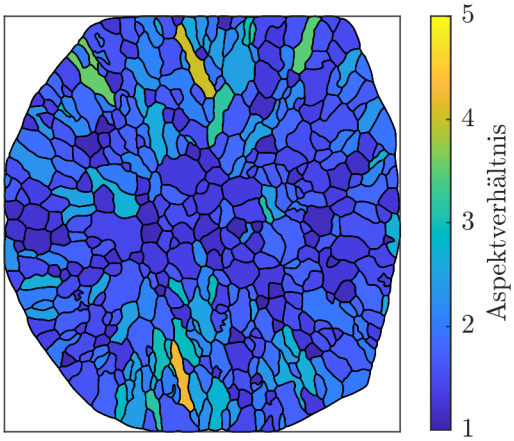
Abbildung A.12: Darstellung des Formfaktors F und des Aspektverhältnisses als räumlich aufgelöste Farbplots und als Wahrscheinlichkeitsverteilung für die Körner des Partikels P1



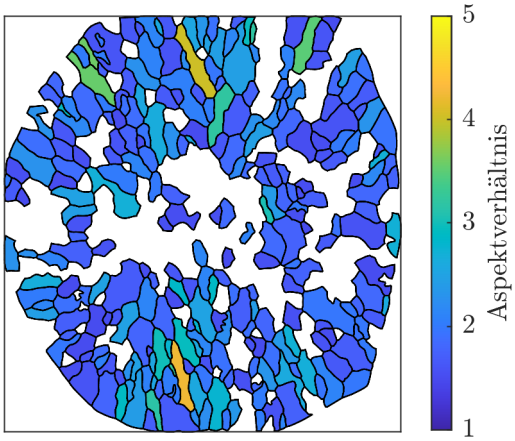
(a) Visualisierung der gefitteten Ellipsen



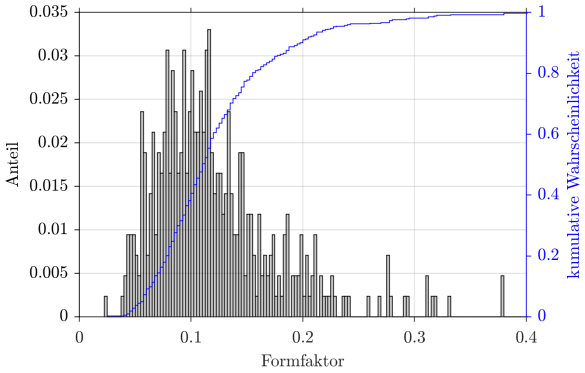
(b) Den Körnern zugeordneter Formfaktor



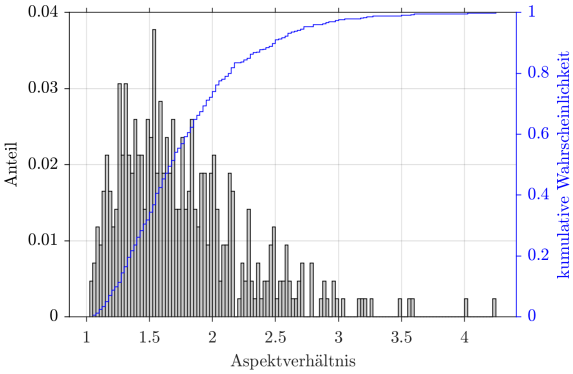
(c) Den Körnern zugeordnetes Aspektverhältnis



(d) Körner mit einem Aspektverhältnis $> 1{,}5$

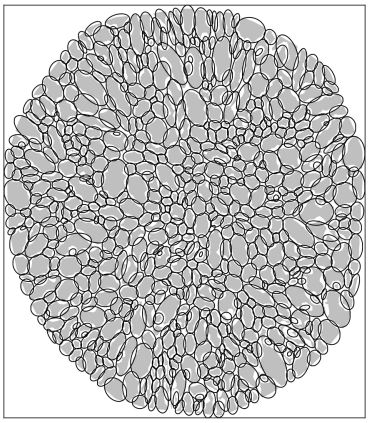


(e) Histogramm und kumulative Wahrscheinlichkeit des Formfaktors

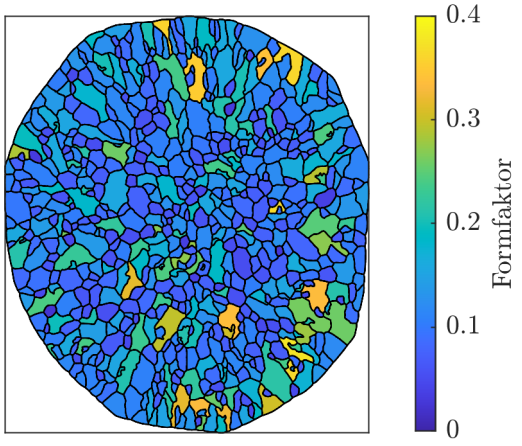


(f) Histogramm und kumulative Wahrscheinlichkeit des Aspektverhältnisses

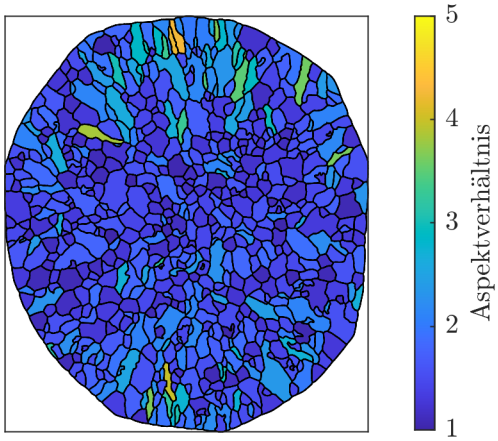
Abbildung A.13: Darstellung des Formfaktors F und des Aspektverhältnisses als räumlich aufgelöste Farbplots und als Wahrscheinlichkeitsverteilung für die Körner des Partikels P2



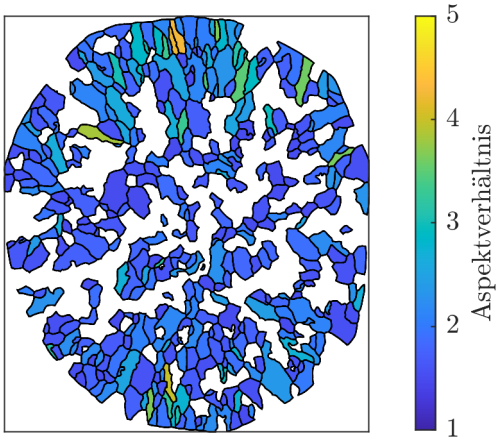
(a) Visualisierung der gefitteten Ellipsen



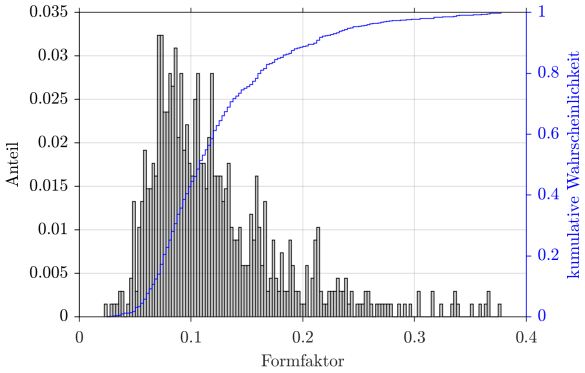
(b) Den Körnern zugeordneter Formfaktor



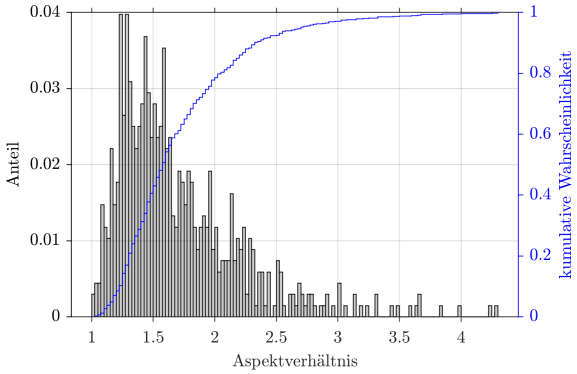
(c) Den Körnern zugeordnetes Aspektverhältnis



(d) Körner mit einem Aspektverhältnis $> 1{,}5$

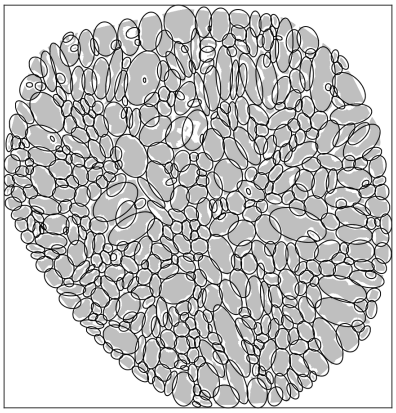


(e) Histogramm und kumulative Wahrscheinlichkeit des Formfaktors

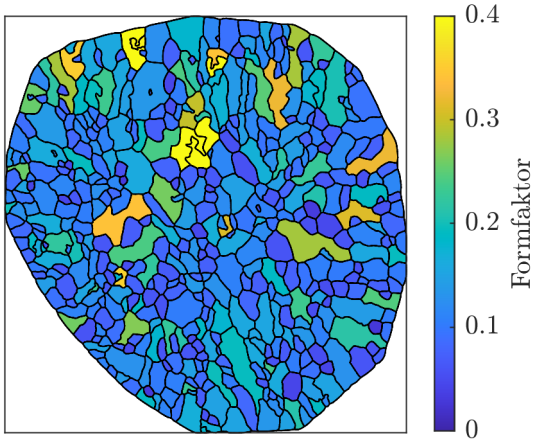


(f) Histogramm und kumulative Wahrscheinlichkeit des Aspektverhältnisses

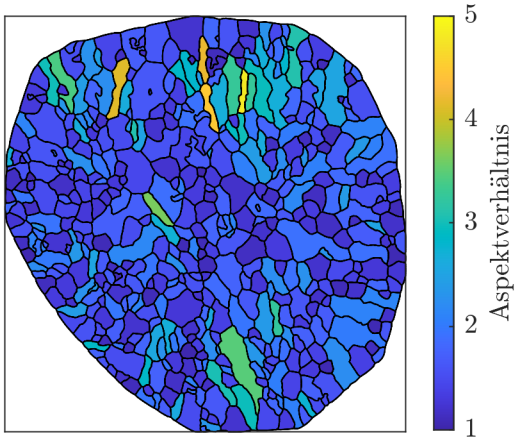
Abbildung A.14: Darstellung des Formfaktors F und des Aspektverhältnisses als räumlich aufgelöste Farbplots und als Wahrscheinlichkeitsverteilung für die Körner des Partikels P4



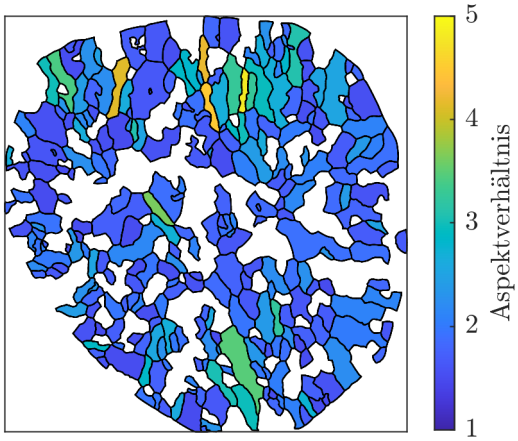
(a) Visualisierung der gefitteten Ellipsen



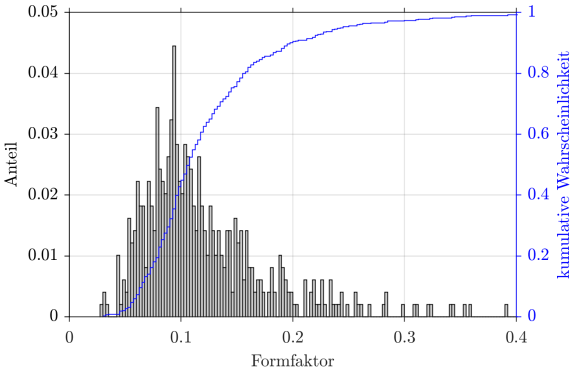
(b) Den Körnern zugeordneter Formfaktor



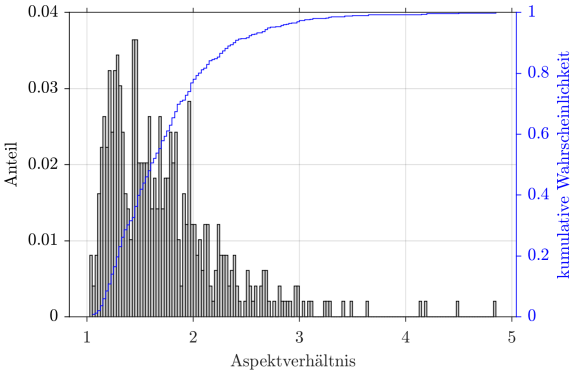
(c) Den Körnern zugeordnetes Aspektverhältnis



(d) Körner mit einem Aspektverhältnis $> 1{,}5$

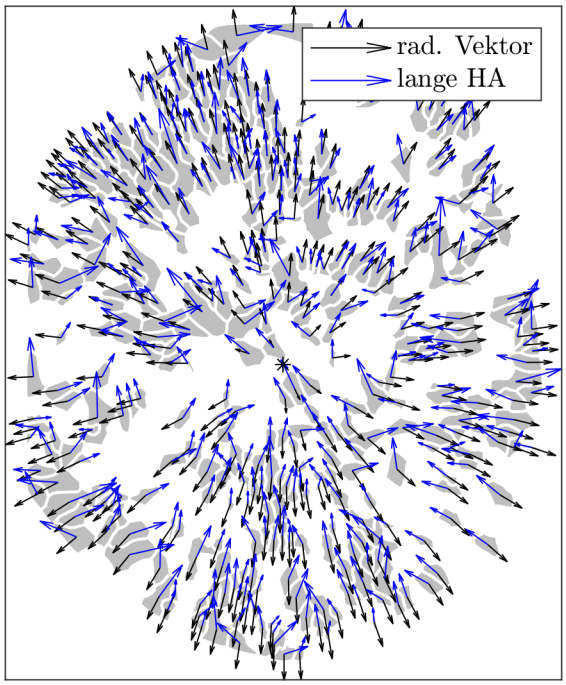


(e) Histogramm und kumulative Wahrscheinlichkeit des Formfaktors

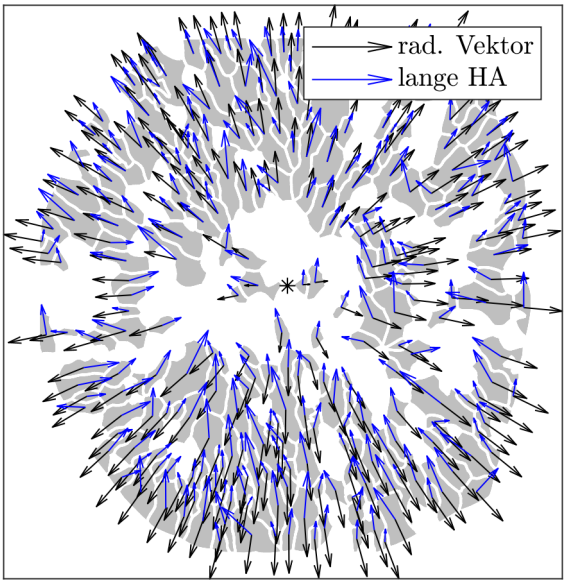


(f) Histogramm und kumulative Wahrscheinlichkeit des Aspektverhältnisses

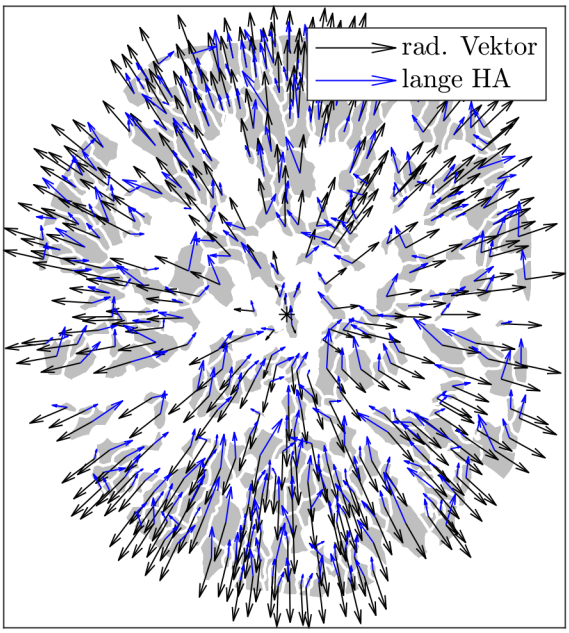
Abbildung A.15: Darstellung des Formfaktors F und des Aspektverhältnisses als räumlich aufgelöste Farbplots und als Wahrscheinlichkeitsverteilung für die Körner des Partikels P5



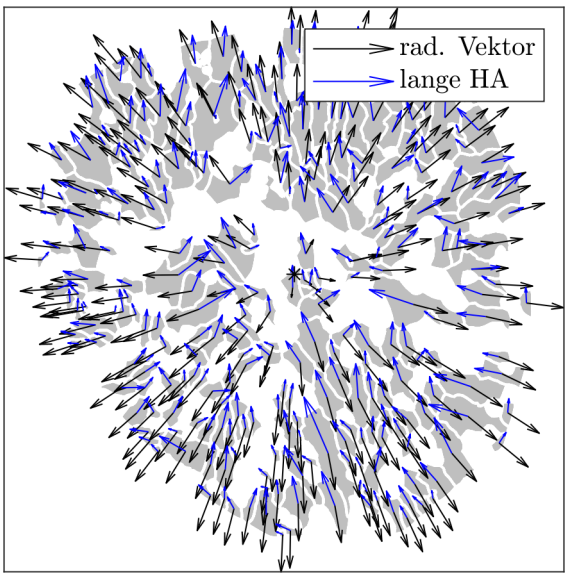
(a) Partikel P1



(b) Partikel P2

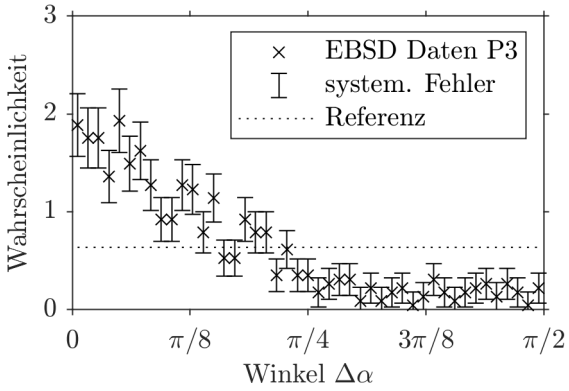


(c) Partikel P4

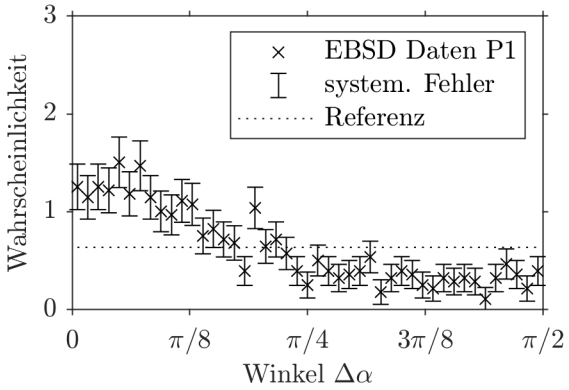


(d) Partikel P5

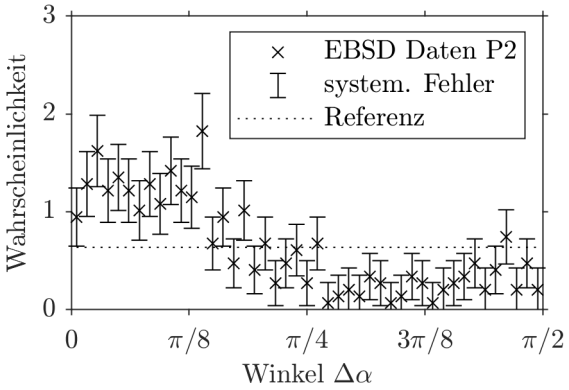
Abbildung A.16: Darstellung der langen Halbachsen und der jeweiligen radialen Richtung als Vektorfelder für die gefitteten Ellipsen der Partikel P1, P2, P4 und P5 mit einem Aspektverhältnis $> 1{,}5$. Die Vektoren beider Felder liegen in der x-y-Ebene, d.h. alle dritten Einträge sind 0.



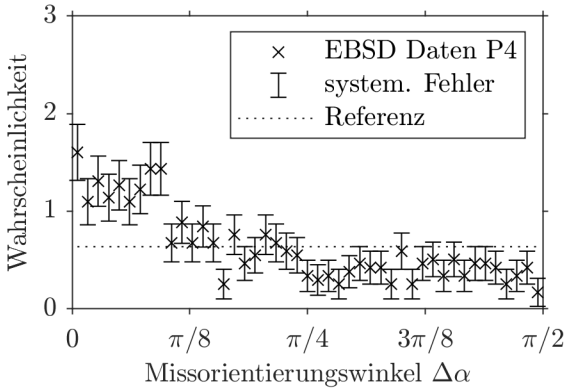
(a) P3 (653 Datenpunkte) mit $P(\Delta\alpha < \pi/8) = 0{,}57$



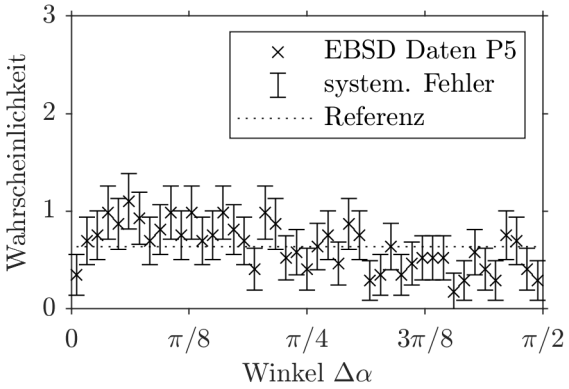
(b) P1 (799 Datenpunkte) mit $P(\Delta\alpha < \pi/8) = 0{,}46$



(c) P2 (424 Datenpunkte) mit $P(\Delta\alpha < \pi/8) = 0{,}48$

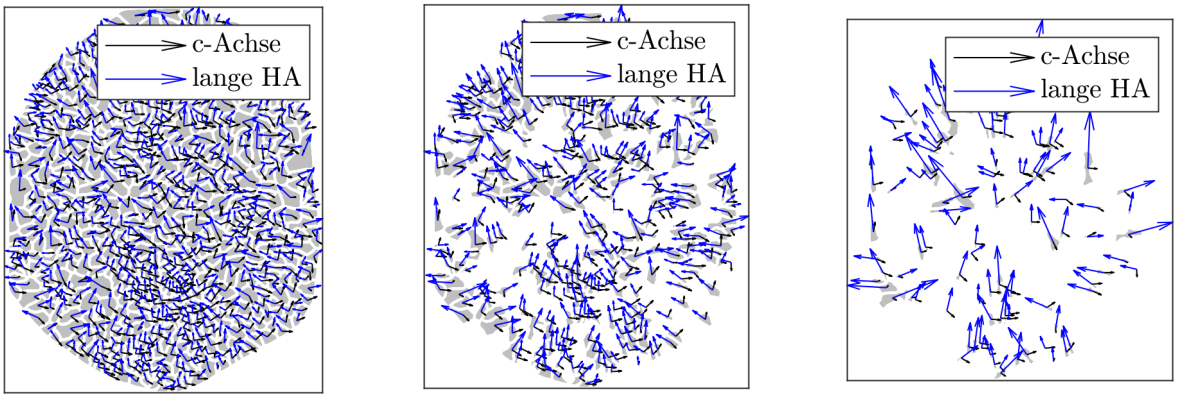


(d) P4 (679 Datenpunkte) mit $P(\Delta\alpha < \pi/8) = 0{,}46$



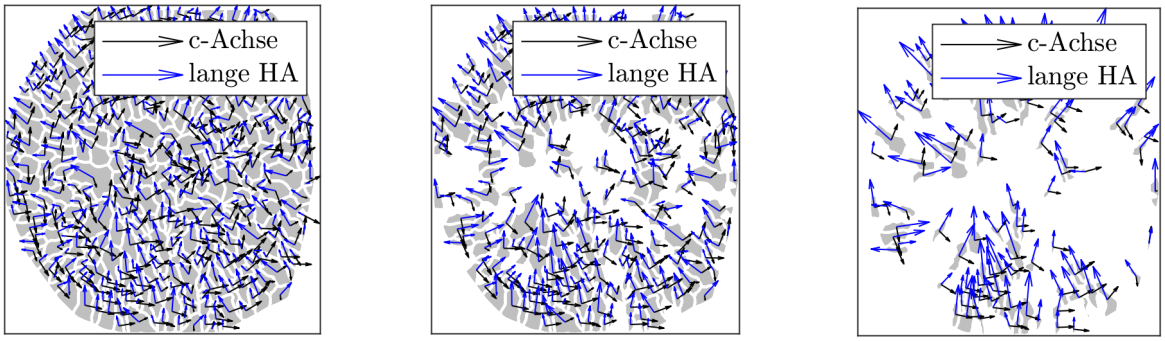
(e) P5 (494 Datenpunkte) mit $P(\Delta\alpha < \pi/8) = 0{,}31$

Abbildung A.17: Wahrscheinlichkeitsverteilungen des Missorientierungswinkels zwischen der langen Halbachse der gefitteten, elongierten Ellipsen (Aspektverhältnis > 1,0) und radialen Referenzvektoren für die fünf Partikel P1, P2, P3, P4 und P5



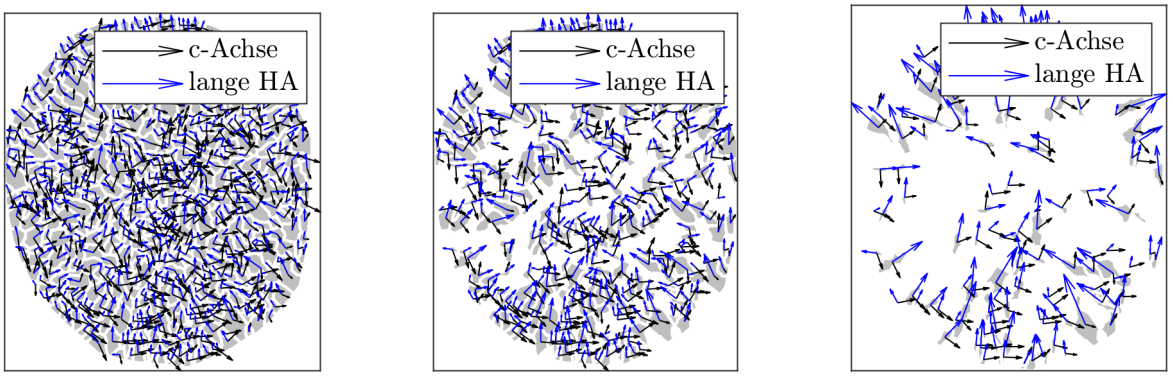
(a) Aspektverh. $a_{\text{fit}}/b_{\text{fit}} > 1{,}0$ **(b)** Aspektverh. $a_{\text{fit}}/b_{\text{fit}} > 1{,}5$ **(c)** Aspektverh. $a_{\text{fit}}/b_{\text{fit}} > 2{,}0$

Abbildung A.18: Darstellung der rekonstruierten Korngrenzen für das Partikel P1 sowie der mittleren c-Achse der jeweiligen Körner und der langen Halbachse der jeweiligen gefitteten Ellipsen. Die langen Halbachsen liegen in der Schnittebene, d.h. ihre dritten Einträge sind 0, während die c-Achsen dreidimensional orientiert und in den Abbildungen auf die Schnittebene projiziert sind.



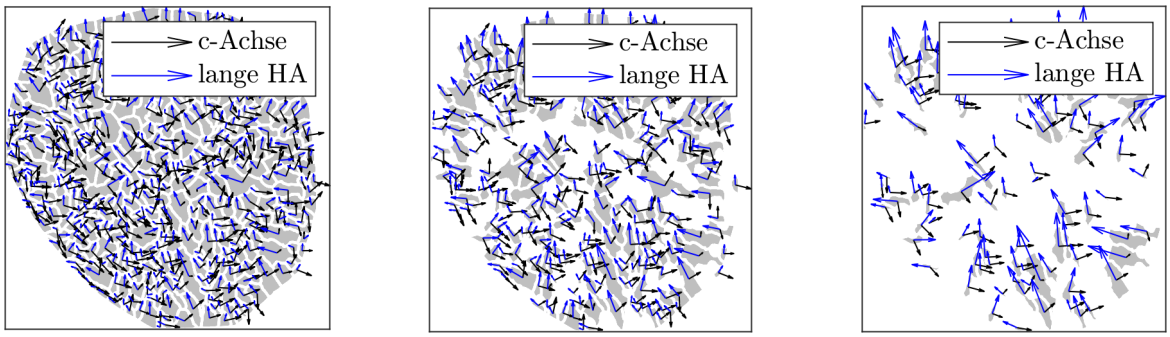
(a) Aspektverh. $a_{\text{fit}}/b_{\text{fit}} > 1{,}0$ **(b)** Aspektverh. $a_{\text{fit}}/b_{\text{fit}} > 1{,}5$ **(c)** Aspektverh. $a_{\text{fit}}/b_{\text{fit}} > 2{,}0$

Abbildung A.19: Darstellung der rekonstruierten Korngrenzen für das Partikel P2 sowie der mittleren c-Achse der jeweiligen Körner und der langen Halbachse der jeweiligen gefitteten Ellipsen. Die langen Halbachsen liegen in der Schnittebene, d.h. ihre dritten Einträge sind 0, während die c-Achsen dreidimensional orientiert und in den Abbildungen auf die Schnittebene projiziert sind.



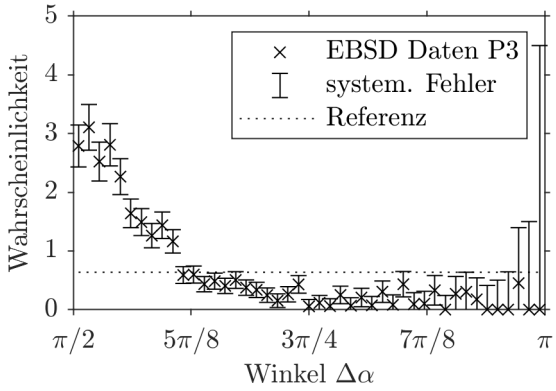
(a) Aspektverh. $a_{\text{fit}}/b_{\text{fit}} > 1{,}0$ **(b)** Aspektverh. $a_{\text{fit}}/b_{\text{fit}} > 1{,}5$ **(c)** Aspektverh. $a_{\text{fit}}/b_{\text{fit}} > 2{,}0$

Abbildung A.20: Darstellung der rekonstruierten Korngrenzen für das Partikel P4 sowie der mittleren c-Achse der jeweiligen Körner und der langen Halbachse der jeweiligen gefitteten Ellipsen. Die langen Halbachsen liegen in der Schnittebene, d.h. ihre dritten Einträge sind 0, während die c-Achsen dreidimensional orientiert und in den Abbildungen auf die Schnittebene projiziert sind.

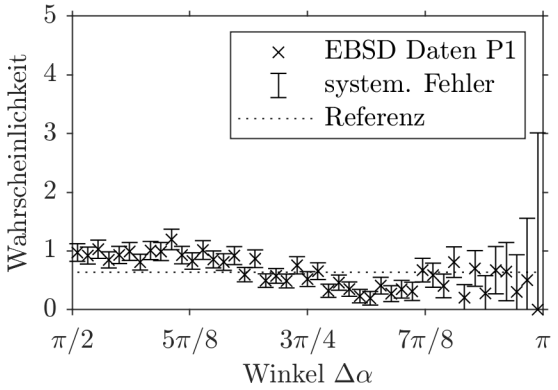


(a) Aspektverh. $a_{\text{fit}}/b_{\text{fit}} > 1{,}0$ **(b)** Aspektverh. $a_{\text{fit}}/b_{\text{fit}} > 1{,}5$ **(c)** Aspektverh. $a_{\text{fit}}/b_{\text{fit}} > 2{,}0$

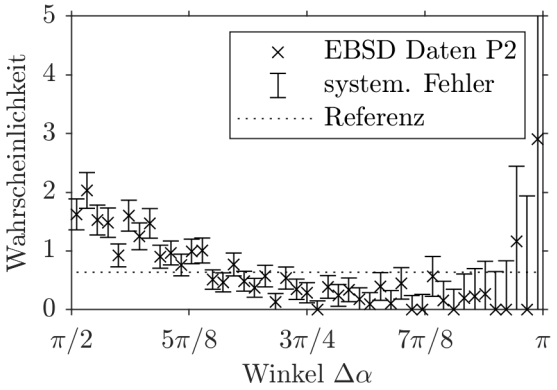
Abbildung A.21: Darstellung der rekonstruierten Korngrenzen für das Partikel P5 sowie der mittleren c-Achse der jeweiligen Körner und der langen Halbachse der jeweiligen gefitteten Ellipsen. Die langen Halbachsen liegen in der Schnittebene, d.h. ihre dritten Einträge sind 0, während die c-Achsen dreidimensional orientiert und in den Abbildungen auf die Schnittebene projiziert sind.



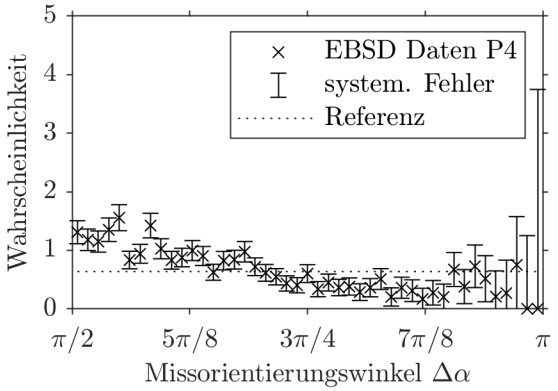
(a) P3 (653 Datenpunkte) mit $P(\Delta\alpha < 5\pi/8) = 0{,}74$



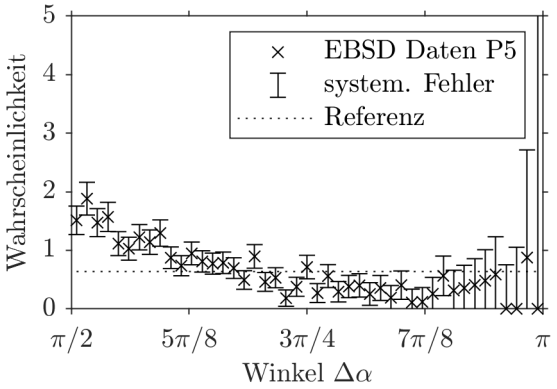
(b) P1 (799 Datenpunkte) mit $P(\Delta\alpha < 5\pi/8) = 0{,}37$



(c) P2 (424 Datenpunkte) mit $P(\Delta\alpha < 5\pi/8) = 0{,}51$

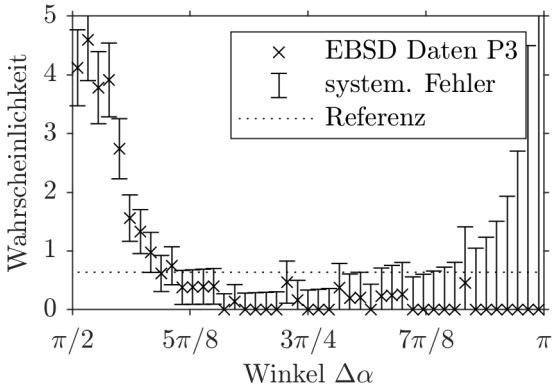


(d) P4 (679 Datenpunkte) mit $P(\Delta\alpha < 5\pi/8) = 0{,}44$

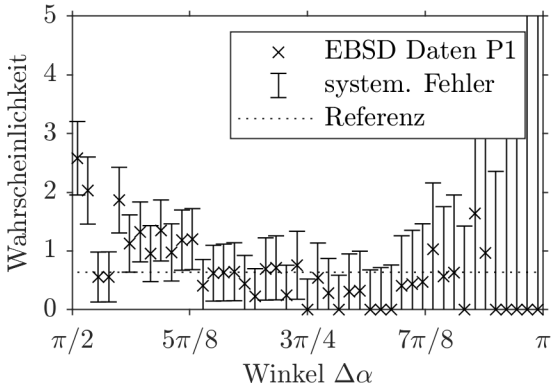


(e) P5 (494 Datenpunkte) mit $P(\Delta\alpha < 5\pi/8) = 0{,}48$

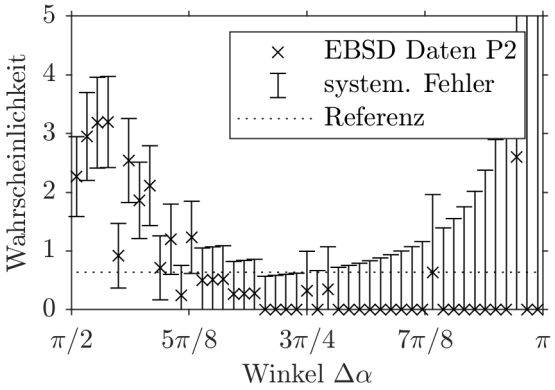
Abbildung A.22: Wahrscheinlichkeitsverteilungen des Missorientierungswinkels zwischen der langen Halbachse der gefitteten, elongierten Ellipsen (Aspektverhältnis $> 1{,}0$) und der jeweils mittleren c-Achse der Primärpartikel für die fünf Partikel P1, P2, P3, P4 und P5



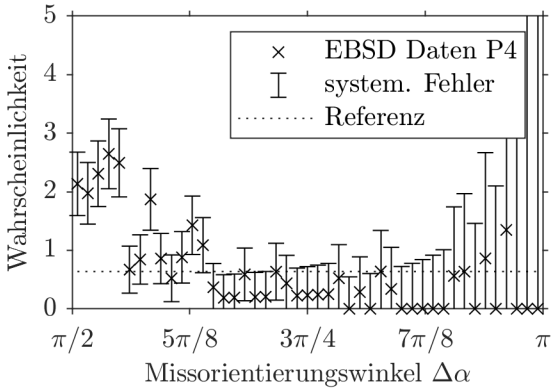
(a) P3 (230 Datenpunkte) mit $P(\Delta\alpha < 5\pi/8) = 0{,}86$



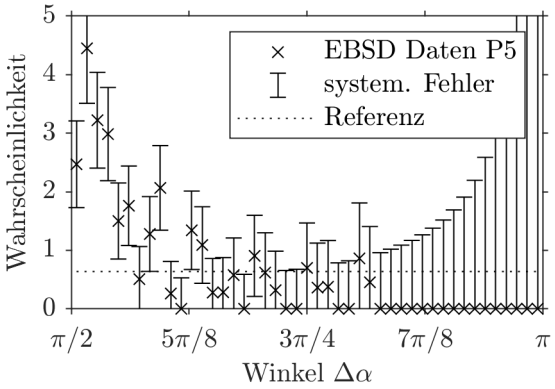
(b) P1 (122 Datenpunkte) mit $P(\Delta\alpha < 5\pi/8) = 0{,}51$



(c) P2 (110 Datenpunkte) mit $P(\Delta\alpha < 5\pi/8) = 0{,}74$

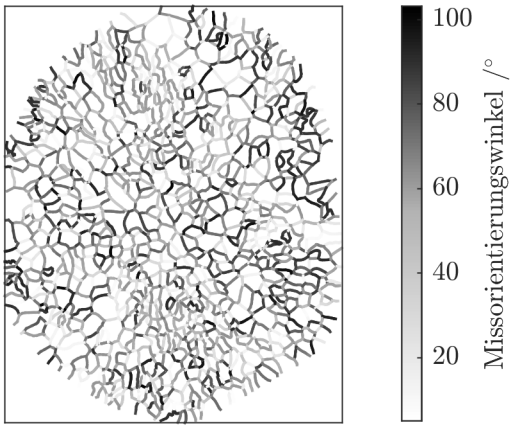


(d) P4 (145 Datenpunkte) mit $P(\Delta\alpha < 5\pi/8) = 0{,}60$

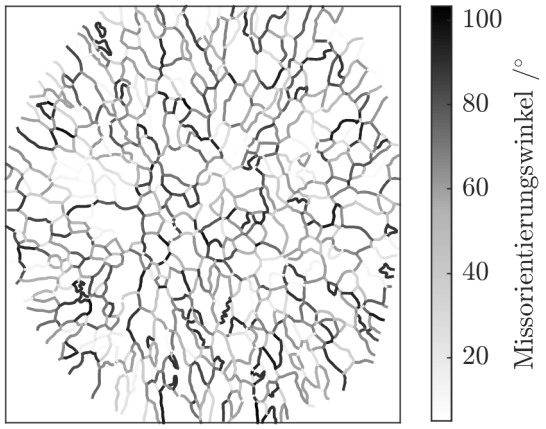


(e) P5 (108 Datenpunkte) mit $P(\Delta\alpha < 5\pi/8) = 0{,}72$

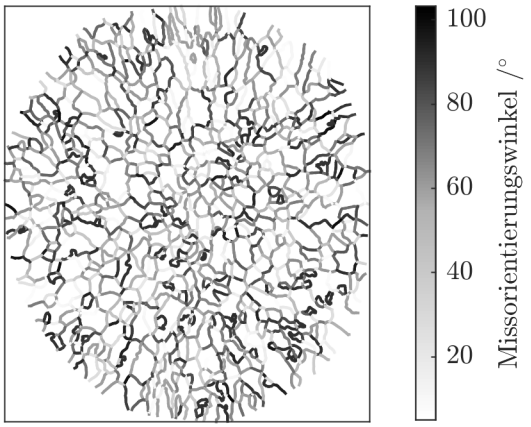
Abbildung A.23: Wahrscheinlichkeitsverteilungen des Missorientierungswinkels zwischen der langen Halbachse der gefitteten, elongierten Ellipsen (Aspektverhältnis $> 2{,}0$) und der jeweils mittleren c-Achse der Primärpartikel für die fünf Partikel P1, P2, P3, P4 und P5



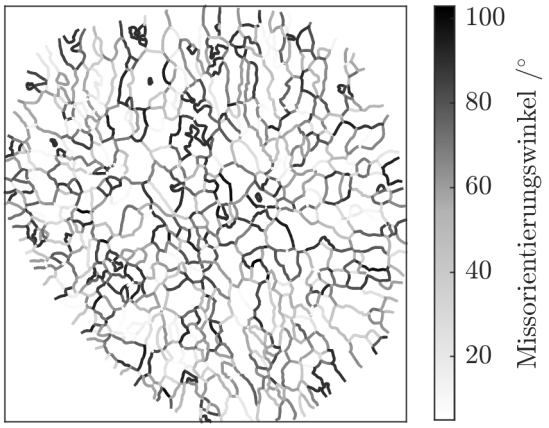
(a) Partikel P1



(b) Partikel P2

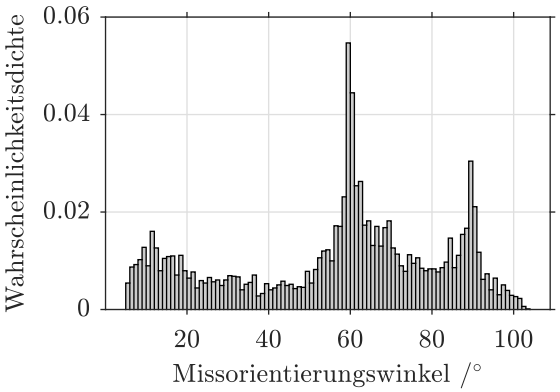


(c) Partikel P4

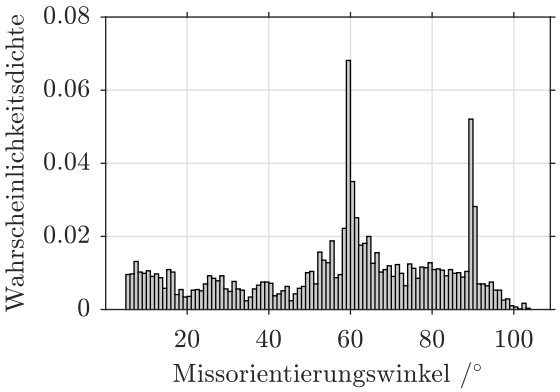


(d) Partikel P5

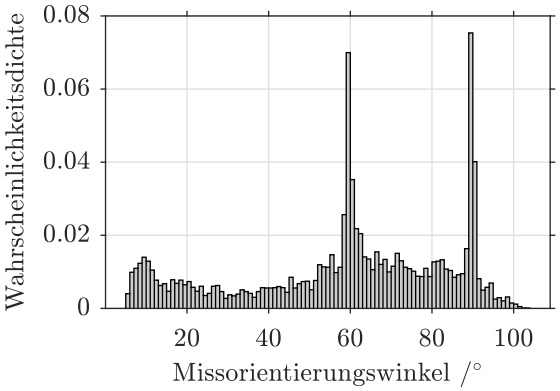
Abbildung A.24: Räumliche Verteilung des Missorientierungswinkels an den Korngrenzen gemäß der Achse-Winkel Repräsentation für die Partikel P1, P2, P4 und P5



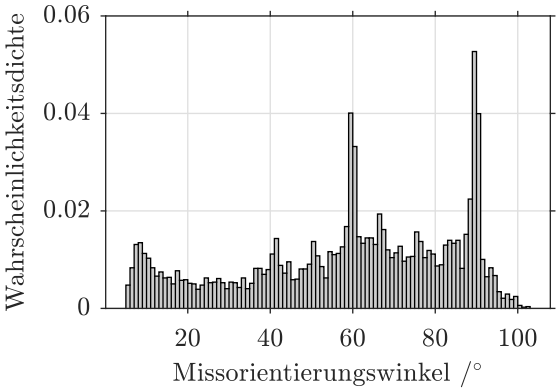
(a) Partikel P1



(b) Partikel P2

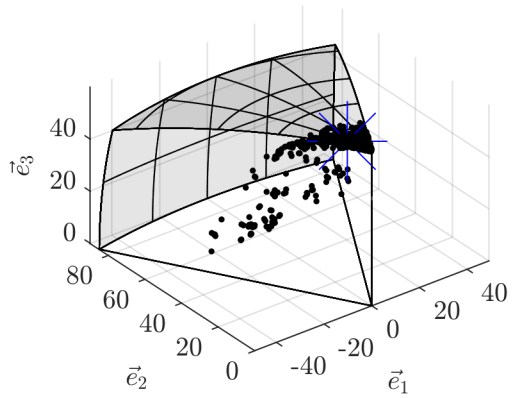


(c) Partikel P4

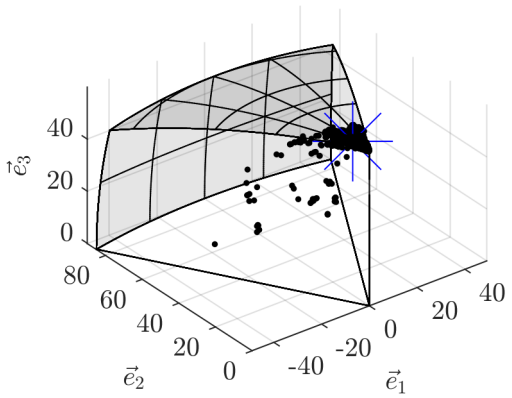


(d) Partikel P5

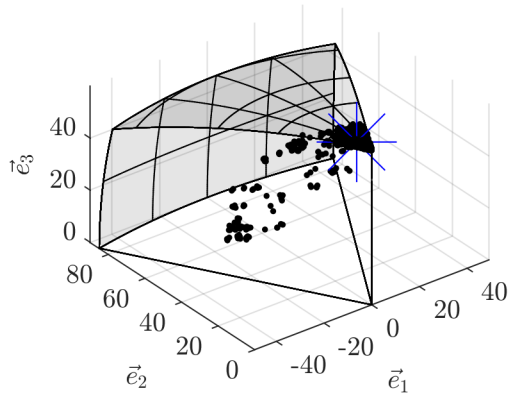
Abbildung A.25: Statistische Verteilung des Missorientierungswinkels gemäß der Achse-Winkel Repräsentation als Histogramm für die Partikel P1, P2, P4 und P5, nach Wegener et al. [119]



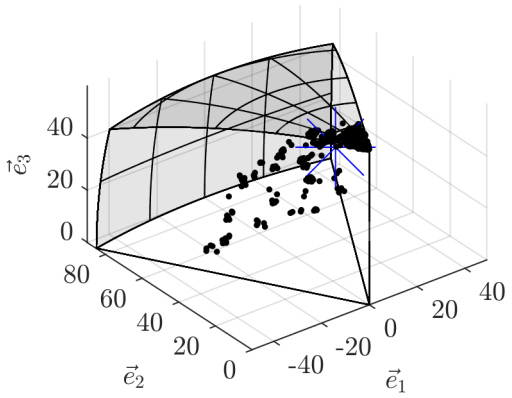
(a) Partikel P1



(b) Partikel P2

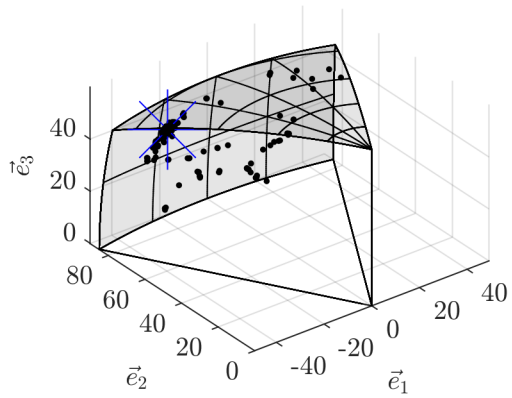


(c) Partikel P4

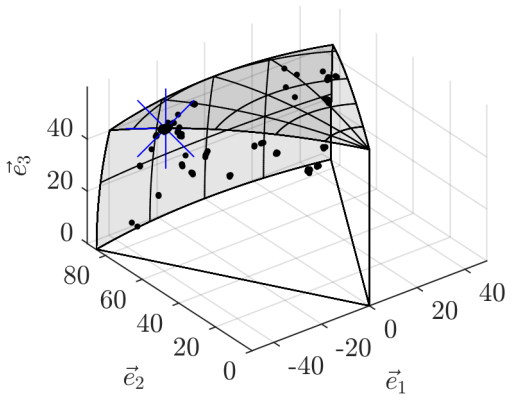


(d) Partikel P5

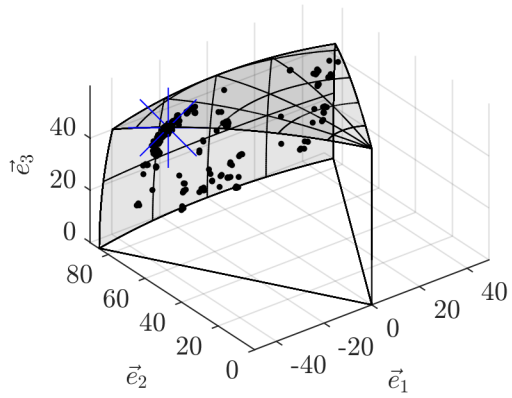
Abbildung A.26: Darstellung der [59°, 61°] Missorientierungen an den Korngrenzen der Partikel P1, P2, P4 und P5 in der Fundamentalzone der Raumgruppe R$\bar{3}$m in der Achse-Winkel Repräsentation



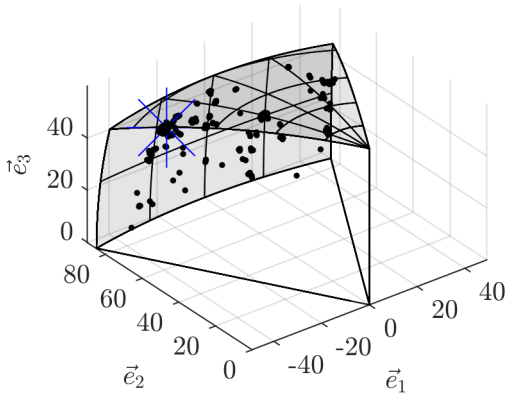
(a) Partikel P1



(b) Partikel P2

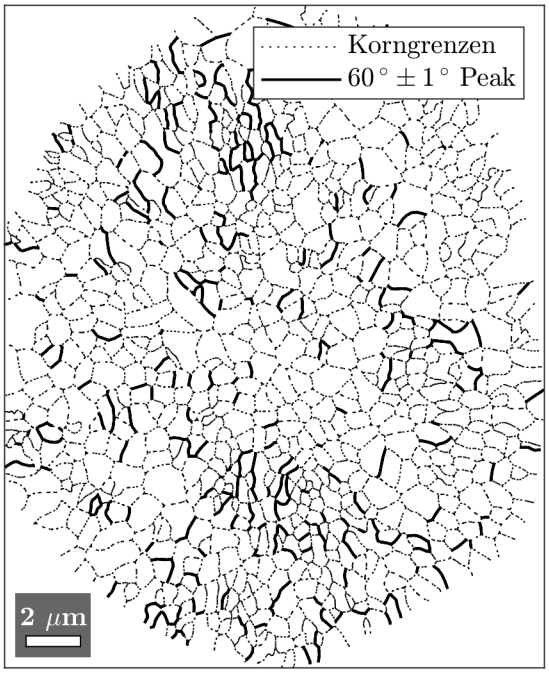


(c) Partikel P4

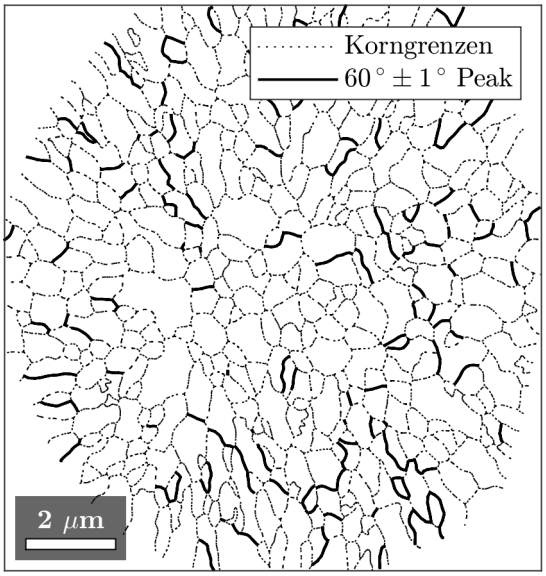


(d) Partikel P5

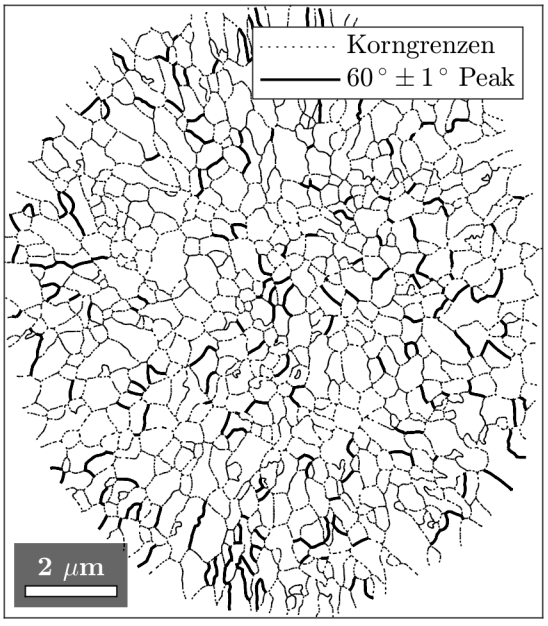
Abbildung A.27: Darstellung der [89°, 91°] Missorientierungen an den Korngrenzen der Partikel P1, P2, P4 und P5 in der Fundamentalzone der Raumgruppe R$\bar{3}$m in der Achse-Winkel Repräsentation



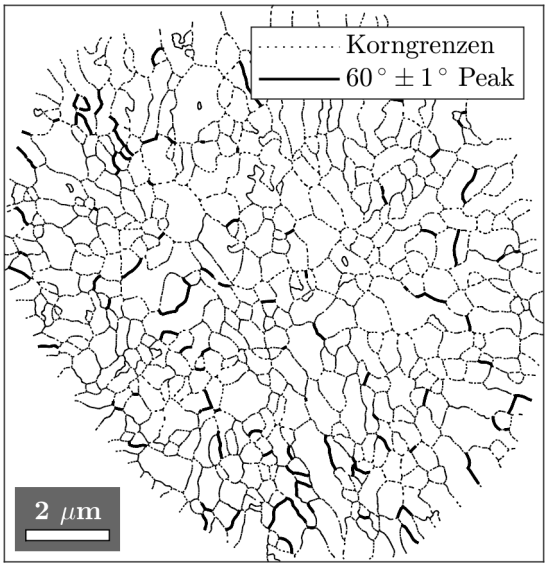
(a) Partikel P1



(b) Partikel P2

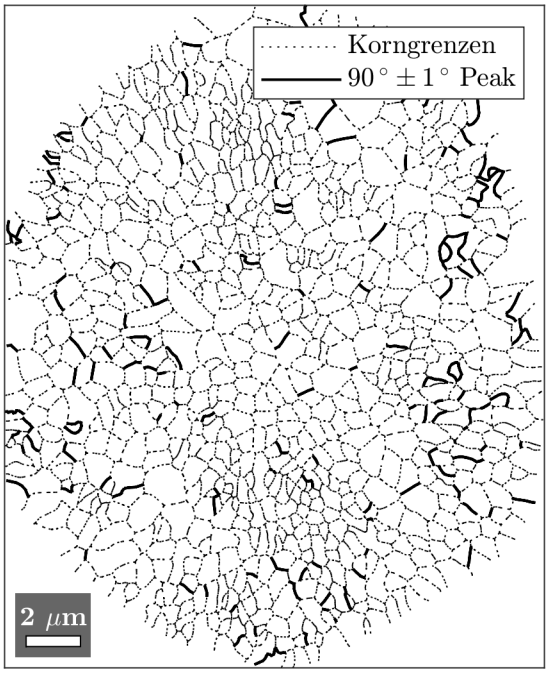


(c) Partikel P4

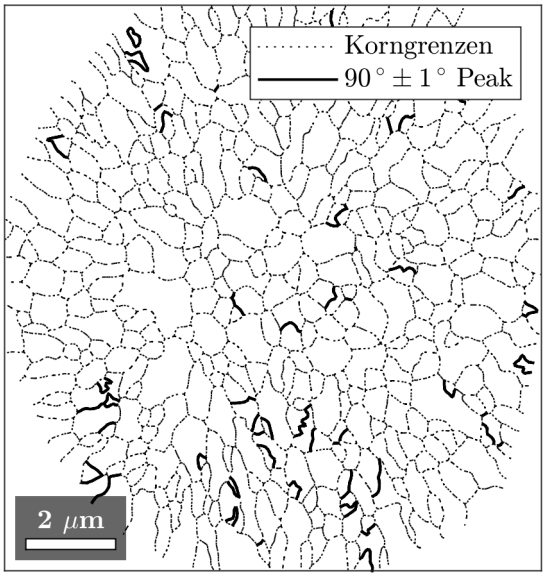


(d) Partikel P5

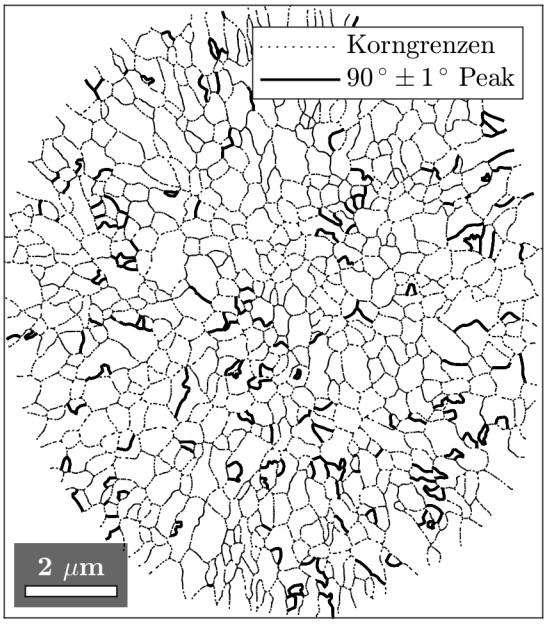
Abbildung A.28: Räumliche Verteilung der Korngrenzen mit einem Missorientierungswinkel in dem Bereich [59°, 61°], nach Wegener et al. [119]



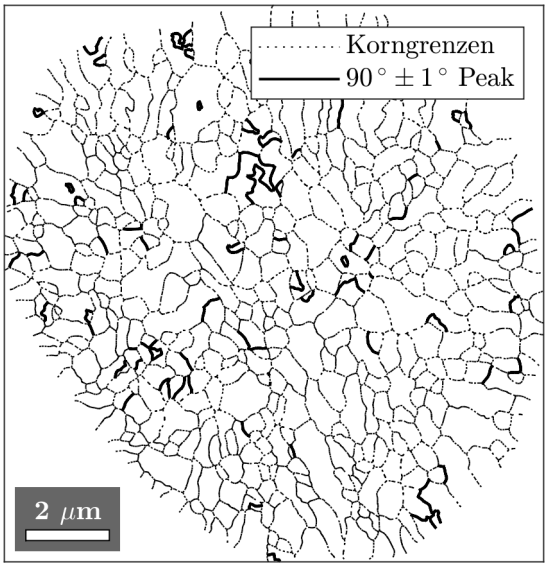
(a) Partikel P1



(b) Partikel P2

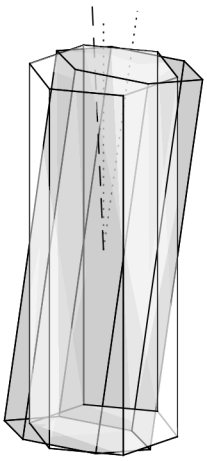


(c) Partikel P4

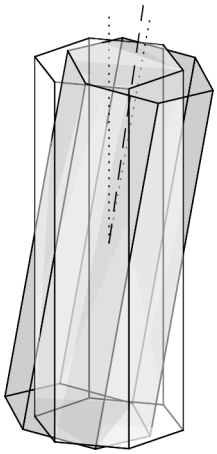


(d) Partikel P5

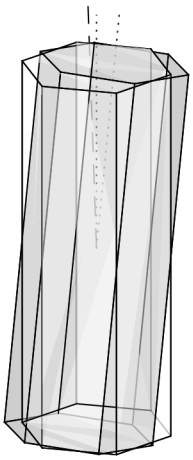
Abbildung A.29: Räumliche Verteilung der Korngrenzen mit einem Missorientierungswinkel in dem Bereich [89°, 91°], nach Wegener et al. [119]



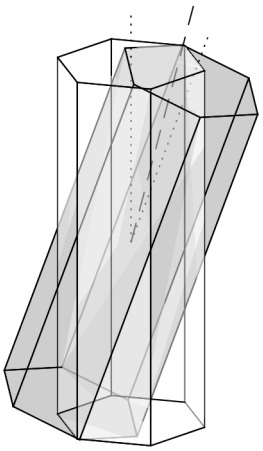
(a) Partikel P1



(b) Partikel P2

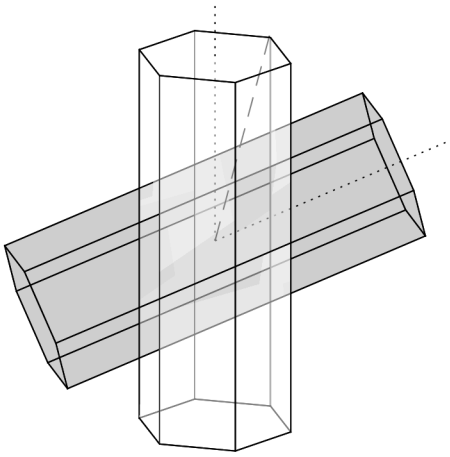


(c) Partikel P4

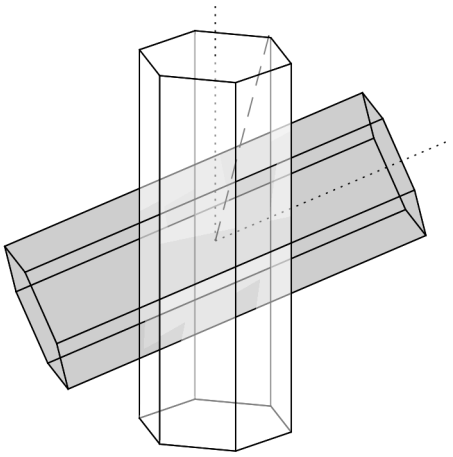


(d) Partikel P5

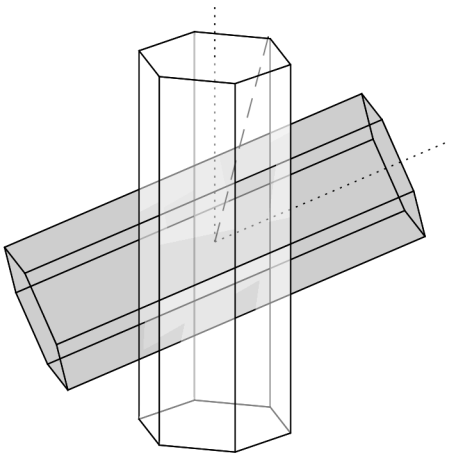
Abbildung A.30: Visualisierung der unrotierten (durchsichtig) und rotierten (grau) hexagonalen Einheitszelle des NMC622 Kristalls gemäß den Werten in der Tabelle 3.8 für die Peaks im Intervall [59°, 61°] für die Partikel P1, P2, P3 und P5. Die schwarze, gestrichelte Linie stellt die Rotationsachse dar, während die gepunkteten Linien die Richtung der c-Achse des unrotierten bzw. rotierten Kristalls repräsentieren.



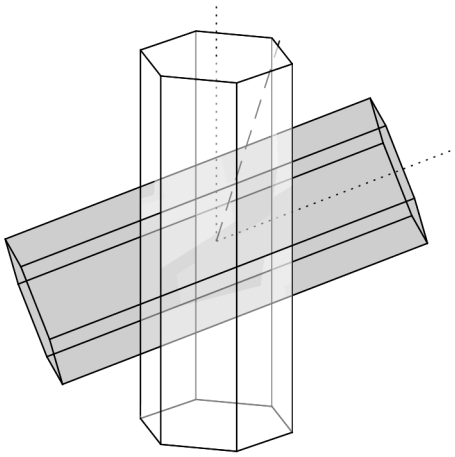
(a) Partikel P1



(b) Partikel P2



(c) Partikel P4



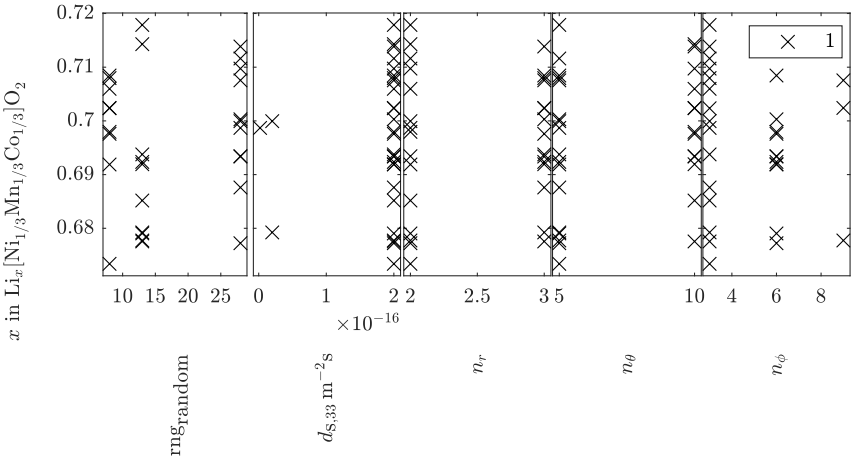
(d) Partikel P5

Abbildung A.31: Visualisierung der unrotierten (durchsichtig) und rotierten (grau) hexagonalen Einheitszelle des NMC622 Kristalls gemäß den Werten in der Tabelle 3.8 für die Peaks im Intervall $[89°, 91°]$ für die Partikel P1, P2, P4 und P5. Die schwarze, gestrichelte Linie stellt die Rotationsachse dar, während die gepunkteten Linien die Richtung der c-Achse des unrotierten bzw. rotierten Kristalls repräsentieren.

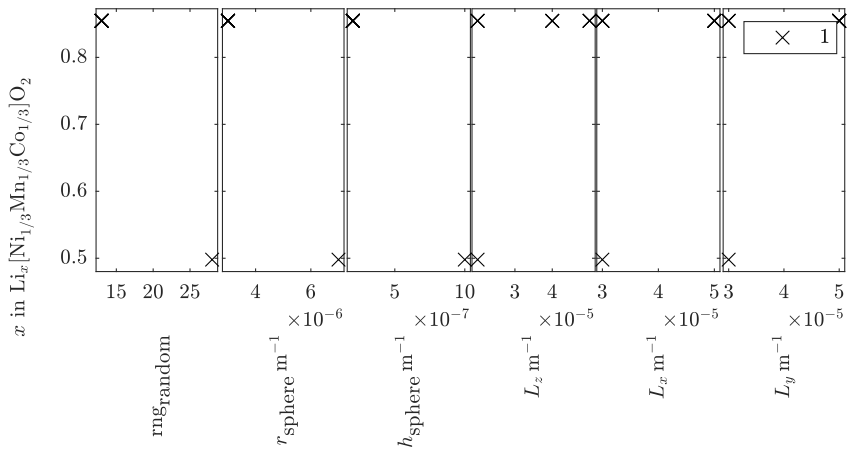
A.2 Vorstudie

Tabelle A.2: Parametersätze der Vorstudie

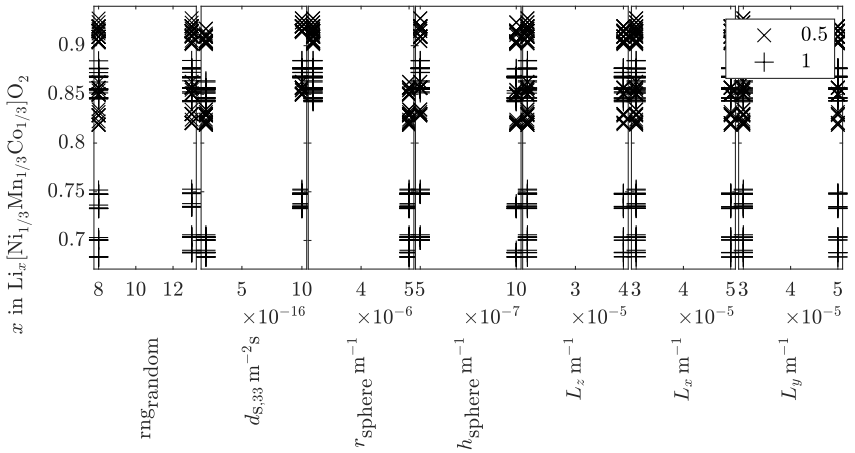
Charge	Orientierungs-	Zufallszahlen			Diffusionstensor		C-Rate	Radius	Anzahl Segmente in Richtung			Höhe des Kugel-	Abmessung in Richtung		
	verteilung	EBSD	Zufall	Kegel	$d_{s,11}$, $d_{s,22}$	$d_{s,33}$		(r_{sphere})	r (n_r)	θ (n_θ)	ϕ (n_ϕ)	segments (h_{sphere})	x (L_x)	y (L_y)	z (L_z)
–	–	1	1	1	1e15m^{-2}s^{1}	1e17m^{-2}s^{1}	1	µm^{-1}	1	1	1	µm^{-1}	µm^{-1}	µm^{-1}	µm^{-1}
C1	zufällig	–	[8,13,28]	–	2	[20,2,0.2]	1	5	[2,3]	[5,10]	[3,6,9]	0.5	50	50	40
C2	zufällig	–	[8,13,28]	–	2	2	1	[3,5,7]	2	10	9	[0.2,0.5,1]	[30,50]	[30,50]	[20,40,50]
C2.2	zufällig	–	[8,13]	–	2	[100,20]	[0.5, 1]	[3,5]	2	10	9	[0.5,1]	[30,50]	[30,50]	[20,40]
C3	zufällig	–	[21 73]	–	2	[2,20]	[0.1,0.5]	5	[2,4]	[10,18]	[3,6,9,12]	0.5	50	50	40
C4	zufällig	–	[17,82]	–	2	[2,20]	[0.5,1]	5	3	10	9	0.5	[30,50,70]	[30,50,70]	[20,40,60]
C5	zufällig	–	[21 73]	[37,13,3]	2	[2,20]	[0.1,0.5]	5	[2,4]	[10,18]	[3,6,9,12]	0.5	50	50	40
C6	zufällig	–	[21 73]	[86,98]	[20,4,2,1,0.2]	[0.01,0.1]$d_{s,11}$	[0.5,1]	[5,7]	3	[6,9]	[6,9]	0.5	50	50	40
C7	EBSD	[7,43,81,93]	-	[3,17,29]	2	[2,20]	1	5	3	[5,10]	[3,6,9]	0.5	50	50	40
C8	zufällig	–	[1]	–	2	[2,20]	[0.1,0.5]	5	[2,4]	[10,18]	[3,6,9,12]	0.5	50	50	40
C9	zufällig	–	[21 73]	–	2	[2,20]	[0.1,0.5]	5	[2,4]	[10,18]	[3,6,9,12]	0.5	50	50	40



(a) Charge C1

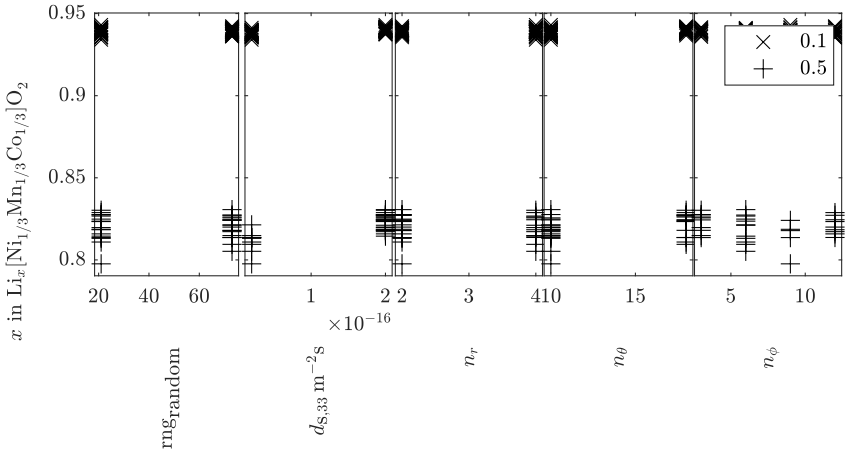


(b) Charge C2

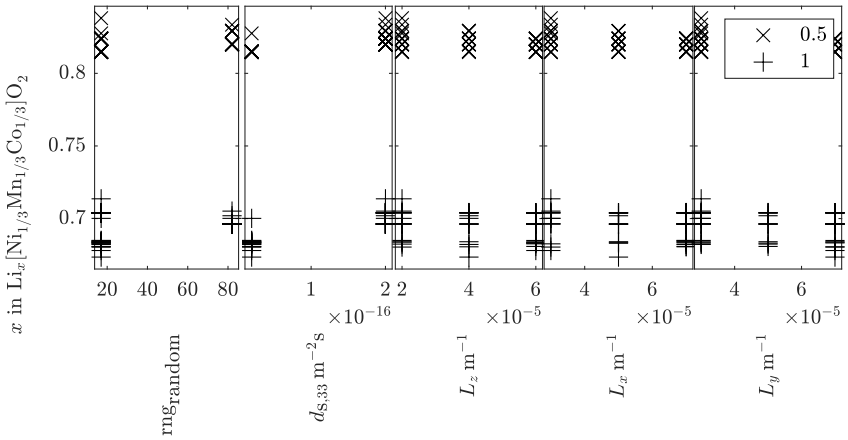


(c) Charge C2.2

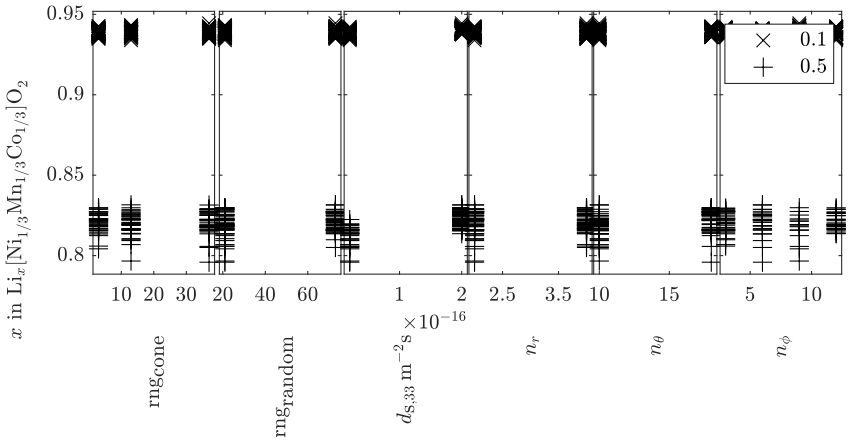
Abbildung A.32: Darstellung der Chargen C1, C2 und C2.2 differenziert nach den Ausprägungen der unterschiedlichen Faktoren. Als × und + sind diejenigen Datenpunkte dargestellt, denen verschiedene Entladeraten zugrunde liegen.



(a) Charge C3

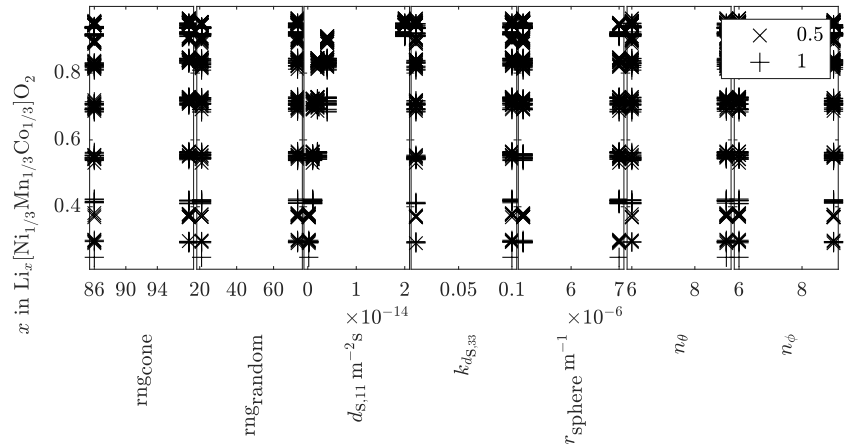


(b) Charge C4

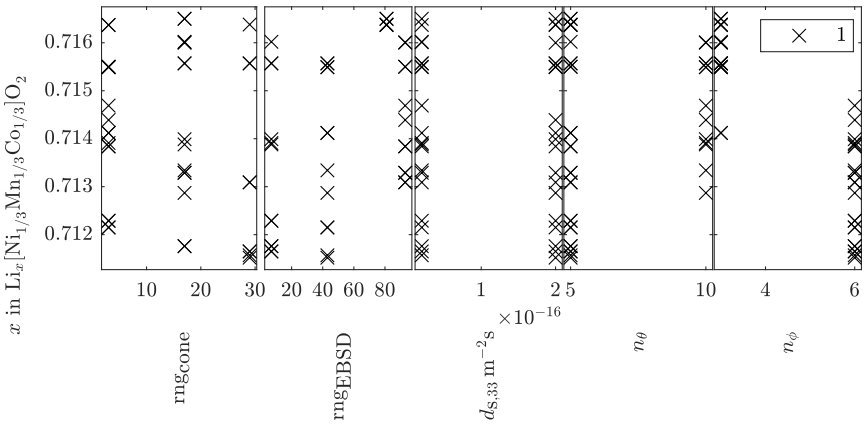


(c) Charge C5

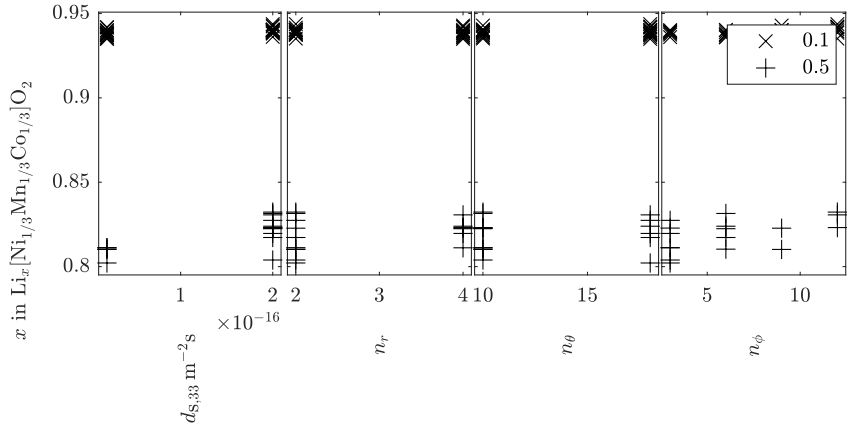
Abbildung A.33: Darstellung der Chargen C3 , C4 und C5 differenziert nach den Ausprägungen der unterschiedlichen Faktoren. Als × und + sind diejenigen Datenpunkte dargestellt, denen verschiedene Entladeraten zugrunde liegen.



(a) Charge C6

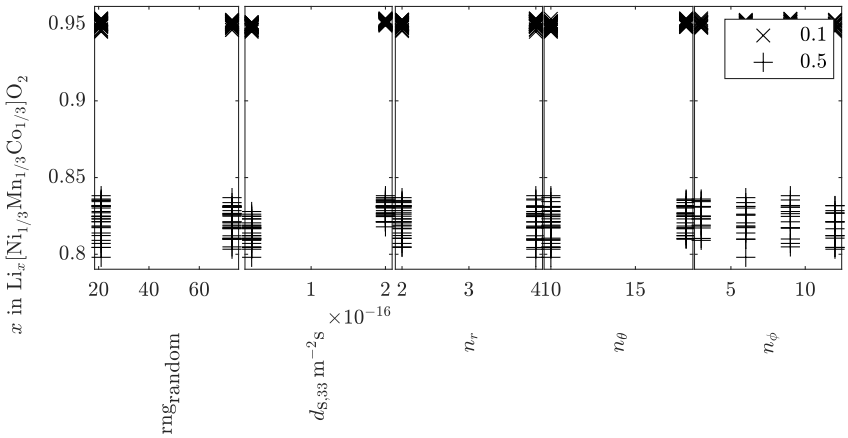


(b) Charge C7



(c) Charge C8

Abbildung A.34: Darstellung der Chargen C6, C7 und C8 differenziert nach den Ausprägungen der unterschiedlichen Faktoren. Als × und + sind diejenigen Datenpunkte dargestellt, denen verschiedene Entladeraten zugrunde liegen.



(a) Charge C9

Abbildung A.35: Darstellung der Chargen C9 differenziert nach den Ausprägungen der unterschiedlichen Faktoren. Als × und + sind diejenigen Datenpunkte dargestellt, denen verschiedene Entladeraten zugrunde liegen.

A.3 Netzstudie

Tabelle A.3: Statistiken der vordefinierten und adaptiv verfeinerten Netze für das Modell M_{rand}

Methode	Auflösung	Anzahl verschiedenartiger Elemente				Tetraederqualität		Element-Volumen-verhältnis	Lithiierungs-grad	Simulationszeit
		Tetraeder	Dreiecke	Kanten	Vertices	Minimum	Mittelwert			
vordefiniert	R1	2499	1461	787	294	6.883e-02	4.910e-01	1.149e-05	5,21e-01	1.1e+02
	R2	4598	2235	860	294	1.071e-01	5.491e-01	1.149e-05	NaN	2.1e+02
	R3	7619	3146	945	294	1.326e-01	5.877e-01	3.359e-05	NaN	NaN
	R4	14749	5193	1171	294	1.329e-01	6.159e-01	3.037e-05	NaN	NaN
	R5	32409	8497	1505	294	1.345e-01	6.412e-01	4.782e-05	NaN	NaN
	R6	50993	10795	1695	294	1.558e-01	6.475e-01	6.842e-05	NaN	NaN
	R7	121461	16888	2095	294	1.341e-01	6.568e-01	2.162e-05	5,00e-01	1.3e+03
	R8	401567	31940	2919	294	1.511e-01	6.609e-01	5.384e-06	4.99e-01	4.2e+03
	R9	1899836	71769	4219	294	1.631e-01	6.629e-01	4.865e-07	NaN	NaN
adaptiv verfeinert	A1	10547	3099	983	294	2.344e-02	4.798e-01	1.3000e-05	NaN	8.5e+02
	A2	19927	4925	1166	294	0	5.007e-01	-6.472e-06	5.0665e-01	6.4e+02
	A3	39109	7557	1379	294	2.547e-02	5.143e-01	2.6203e-05	5.0529e-01	8.9e+02
	A4	67188	11997	1766	294	5.029e-02	5.472e-01	3.0369e-05	5.0114e-01	1.3e+03
	A5	145615	20250	2319	294	4.346e-02	5.576e-01	3.7910e-05	NaN	8.3e+03
	A6	223738	27314	2695	294	4.688e-02	5.616e-01	4.2497e-05	4.9752e-01	2.4e+03
	A7	514386	47748	3600	294	5.702e-02	5.713e-01	2.1620e-05	4.9529e-01	4.4e+03
	A8	1699197	103875	5332	294	4.635e-02	5.728e-01	5.3843e-06	4.9348e-01	1.5e+04
	A9	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN

Tabelle A.4: Statistiken der skalierten Netze für das Modell M_{rand}

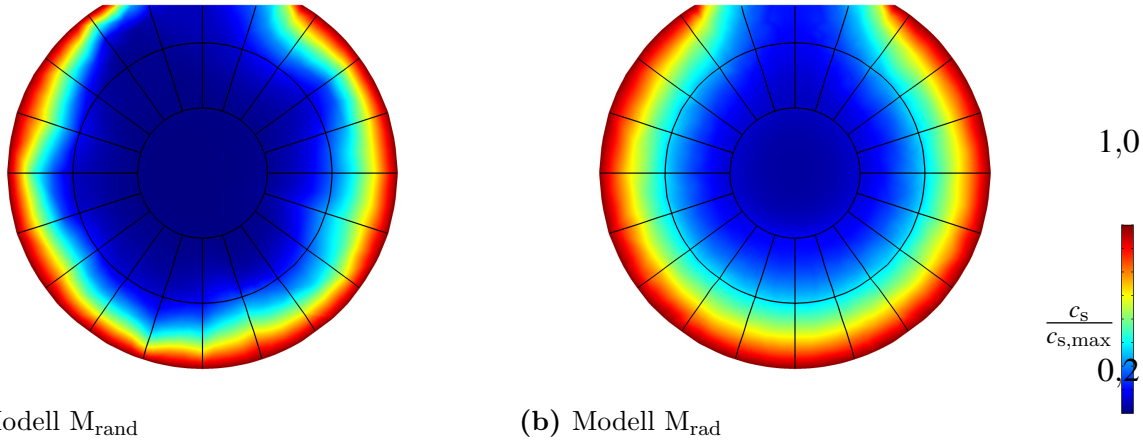
Methode	Auflösung	Anzahl verschiedenartiger Elemente				Tetraederqualität		Element-Volumen-	Lithiierungs-	Simulationszeit
		Tetraeder	Dreiecke	Kanten	Vertices	Minimum	Mittelwert	verhältnis	grad	
skaliert	R4, 1,00	14749	5193	1171	294	1.329e-01	6.159e-01	3.0369e-05	NaN	NaN
	R4, 0,80	26385	7896	1478	294	1.427e-01	6.373e-01	2.2294e-05	NaN	NaN
	R4, 0,60	39272	10800	1815	294	1.848e-01	6.419e-01	7.7000e-06	NaN	NaN
	R4, 0,50	59624	14364	2128	294	1.768e-01	6.528e-01	4.8016e-06	NaN	NaN
	R4, 0,35	116061	21766	2649	294	1.337e-01	6.643e-01	2.0960e-06	4.9681e-01	5.7e+02
	R4, 0,25	246986	35787	3489	294	1.477e-01	6.697e-01	2.6905e-06	4.9609e-01	8.5e+02
skaliert	R5, 1,00	32409	8497	1505	294	1.345e-01	6.412e-01	4.782e-05	NaN	NaN
	R5, 0,80	46834	11181	1800	294	1.630e-01	6.473e-01	2.228e-05	4.9835e-01	4.7e+02
	R5, 0,60	68867	15540	2179	294	1.745e-01	6.537e-01	1.760e-05	4.9587e-01	4.6e+02
	R5, 0,50	103915	20468	2540	294	1.608e-01	6.622e-01	7.809e-06	NaN	NaN
	R5, 0,35	214335	32467	3270	294	1.365e-01	6.684e-01	4.249e-06	NaN	NaN
	R5, 0,25	490766	55043	4311	294	1.561e-01	6.700e-01	7.065e-06	4.9542e-01	3.6e+03
skaliert	R6, 1,00	50993	10759	1695	294	1.558e-01	6.475e-01	6.824e-05	NaN	NaN
	R6, 0,80	68376	14138	2011	294	1.679e-01	6.525e-01	4.415e-05	5.0068e-01	5.1e+02
	R6, 0,60	114447	21365	2551	294	1.548e-01	6.596e-01	2.356e-05	NaN	NaN
	R6, 0,50	164663	27053	2907	294	1.444e-01	6.627e-01	1.335e-05	4.9769e-01	7.8e+02
	R6, 0,35	377481	46600	3854	294	1.471e-01	6.673e-01	4.711e-06	4.9535e-01	2.1e+03
	R6, 0,25	984095	84997	5288	294	1.426e-01	6.664e-01	2.423e-06	4.9484e-01	7.3e+03

Tabelle A.5: Statistiken der vordefinierten und adaptiv verfeinerten Netze für das Modell M_{rad}

Methode	Auflösung	Anzahl verschiedenartiger Elemente				Tetraederqualität		Element-Volumen-	Lithiierungs-	Simulationszeit
		Tetraeder	Dreiecke	Kanten	Vertices	Minimum	Mittelwert	verhältnis	grad	
vordefiniert	R1	2499	1461	787	294	6.883e-02	4.910e-01	1.149e-05	6.2745e-01	7.2e+01
	R2	4598	2235	860	294	1.071e-01	5.491e-01	1.149e-05	6.0686e-01	1.2e+02
	R3	7619	3146	945	294	1.326e-01	5.877e-01	3.359e-05	6.0793e-01	1.1e+02
	R4	14749	5193	1171	294	1.329e-01	6.159e-01	3.037e-05	6.1281e-01	1.2e+02
	R5	32409	8497	1505	294	1.345e-01	6.412e-01	4.782e-05	6.1231e-01	2.0e+02
	R6	50993	10795	1695	294	1.558e-01	6.475e-01	6.842e-05	6.1301e-01	2.6e+02
	R7	121461	16888	2095	294	1.341e-01	6.568e-01	2.162e-05	6.1473e-01	4.5e+02
	R8	401567	31940	2919	294	1.511e-01	6.609e-01	5.384e-06	6.1141e-01	1.3e+03
	R9	1899836	71769	4219	294	1.631e-01	6.629e-01	4.865e-07	NaN	NaN
adaptiv verfeinert	A1	10631	3117	985	294	2.344e-02	4.786e-01	1.3000e-05	6.3878e-01	4.5e+02
	A2	19929	4925	1163	294	4.514e-02	4.968e-01	9.2955e-06	6.2984e-01	5.1e+02
	A3	33370	7237	1373	294	4.079e-02	5.159e-01	2.9360e-05	6.2217e-01	5.7e+02
	A4	59692	11433	1725	294	5.625e-02	5.508e-01	3.0369e-05	6.1778e-01	8.3e+02
	A5	127276	19478	2363	294	4.529e-02	5.653e-01	4.7823e-05	6.1303e-01	1.2e+03
	A6	211294	26938	2744	294	4.688e-02	5.642e-01	6.3930e-05	6.1168e-01	1.7e+03
	A7	491450	48099	3675	294	6.565e-02	5.730e-01	2.1620e-05	6.0933e-01	3.7e+03
	A8	1646476	106616	5466	294	4.635e-02	5.753e-01	5.3843e-06	6.0788e-01	1.4e+04
	A9	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN

Tabelle A.6: Statistiken der skalierten Netze für das Modell M_{rad}

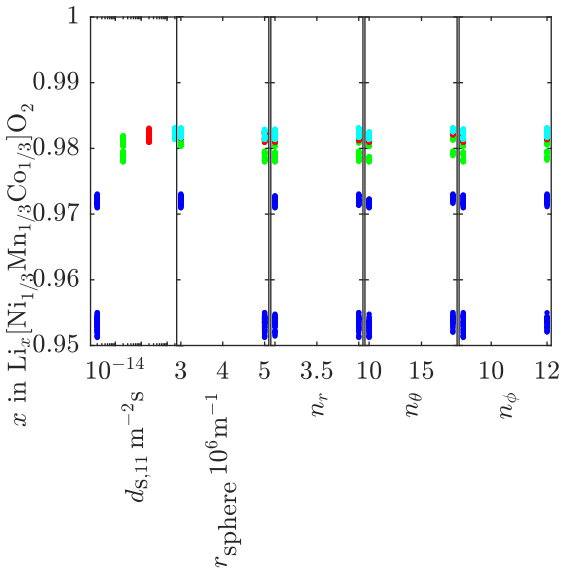
Methode	Auflösung	Anzahl verschiedenartiger Elemente				Tetraederqualität		Element-Volumen-	Lithiierungs-	Simulationszeit
		Tetraeder	Dreiecke	Kanten	Vertices	Minimum	Mittelwert	verhältnis	grad	
skaliert	R4, 1,00	14749	5193	1171	294	1.329e-01	6.159e-01	3.0369e-05	6.1281e-01	2.6e+02
	R4, 0,80	26385	7896	1478	294	1.427e-01	6.373e-01	2.2294e-05	6.1332e-01	2.4e+02
	R4, 0,60	39272	10800	1815	294	1.848e-01	6.419e-01	7.7000e-06	6.1478e-01	1.8e+02
	R4, 0,50	59624	14364	2128	294	1.768e-01	6.528e-01	4.8016e-06	6.1274e-01	1.2e+02
	R4, 0,35	116061	21766	2649	294	1.337e-01	6.643e-01	2.0960e-06	6.0988e-01	3.7e+02
	R4, 0,25	246986	35787	3489	294	1.477e-01	6.697e-01	2.6905e-06	6.0802e-01	8.5e+02
skaliert	R5, 1,00	32409	8497	1505	294	1.345e-01	6.412e-01	4.782e-05	6.1231e-01	1.9e+02
	R5, 0,80	46834	11181	1800	294	1.630e-01	6.473e-01	2.228e-05	6.1432e-01	2.1e+02
	R5, 0,60	68867	15540	2179	294	1.745e-01	6.537e-01	1.760e-05	6.1296e-01	2.5e+02
	R5, 0,50	103915	20468	2540	294	1.608e-01	6.622e-01	7.809e-06	NaN	NaN
	R5, 0,35	214335	32467	3270	294	1.365e-01	6.684e-01	4.249e-06	6.0959e-01	9.2e+02
	R5, 0,25	490766	55043	4311	294	1.561e-01	6.700e-01	7.065e-06	6.0683e-01	1.4e+03
skaliert	R6, 1,00	50993	10759	1695	294	1.558e-01	6.475e-01	6.824e-05	6.1312e-01	3.3e+02
	R6, 0,80	68376	14138	2011	294	1.679e-01	6.525e-01	4.415e-05	6.1346e-01	2.6e+02
	R6, 0,60	114447	21365	2551	294	1.548e-01	6.596e-01	2.356e-05	6.1024e-01	4.1e+02
	R6, 0,50	164663	27053	2907	294	1.444e-01	6.627e-01	1.335e-05	6.0992e-01	4.6e+02
	R6, 0,35	377481	46600	3854	294	1.471e-01	6.673e-01	4.711e-06	6.0790e-01	9.9e+02
	R6, 0,25	984095	84997	5288	294	1.426e-01	6.664e-01	2.423e-06	6.0695e-01	4.8e+03



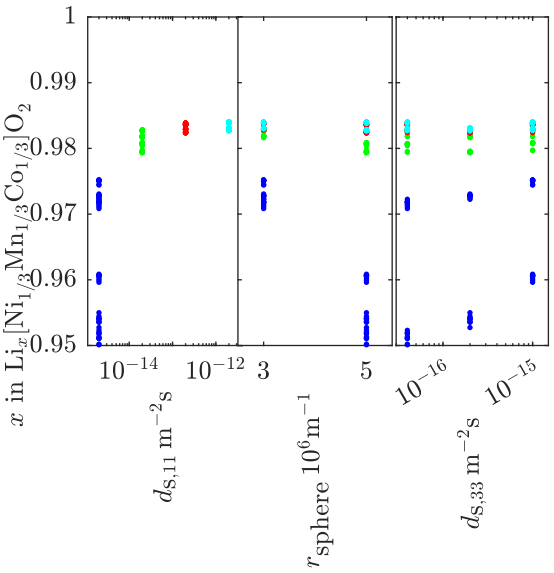
(a) Modell M_{rand} **(b)** Modell M_{rad}

Abbildung A.36: Simulierte Lithiumkonzentration innerhalb der Sekundärpartikel für die Modelle M_{rand} und M_{rad}

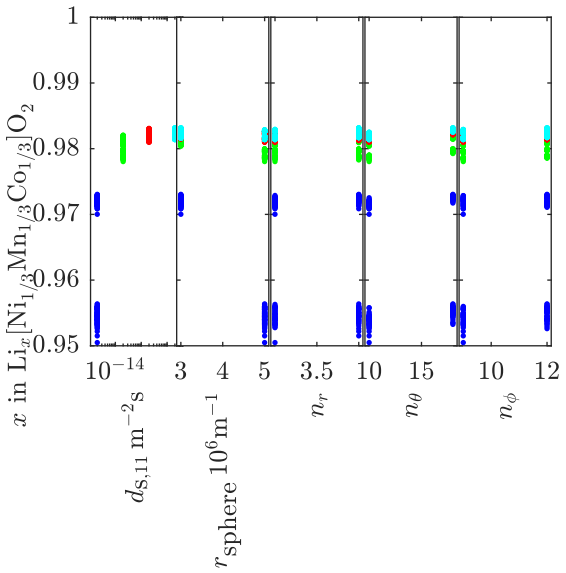
A.4 Sensitivitätsanalyse



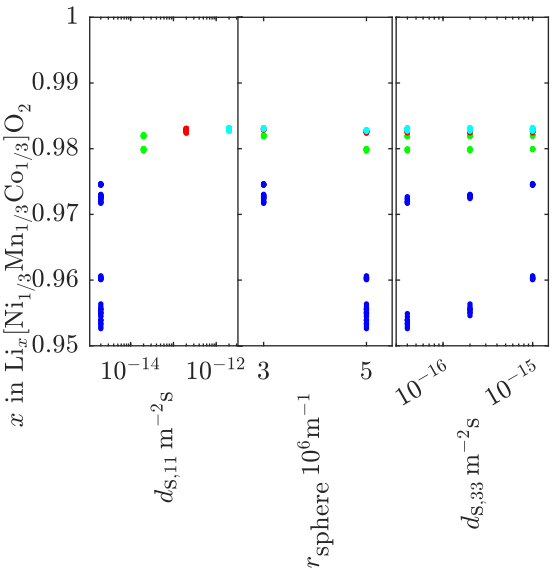
(a) Datensatz D01



(b) Datensatz D07

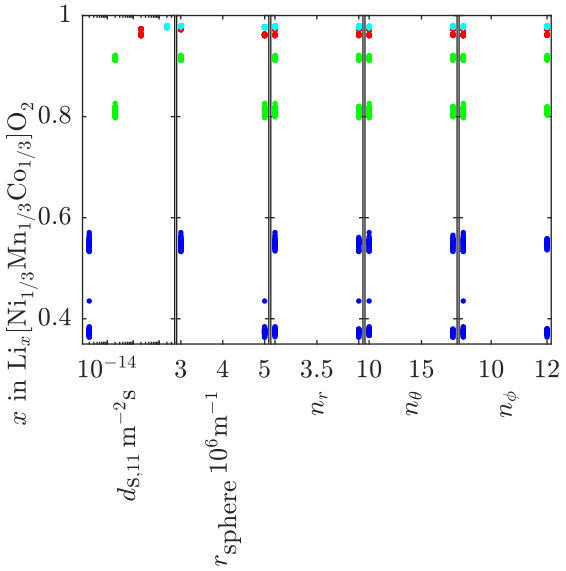


(c) Datensatz D04

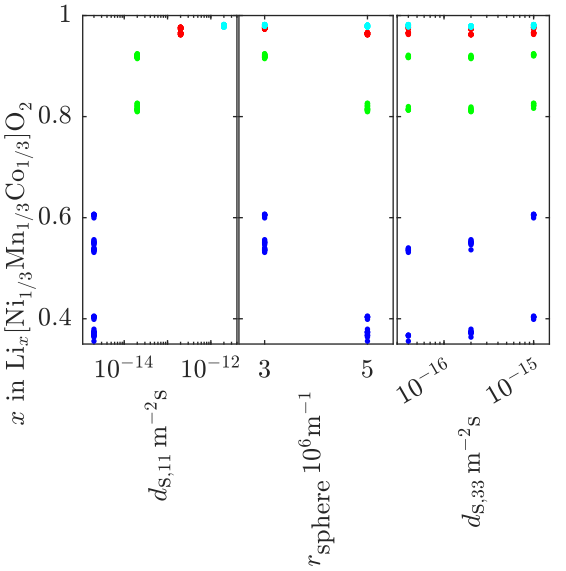


(d) Datensatz D10

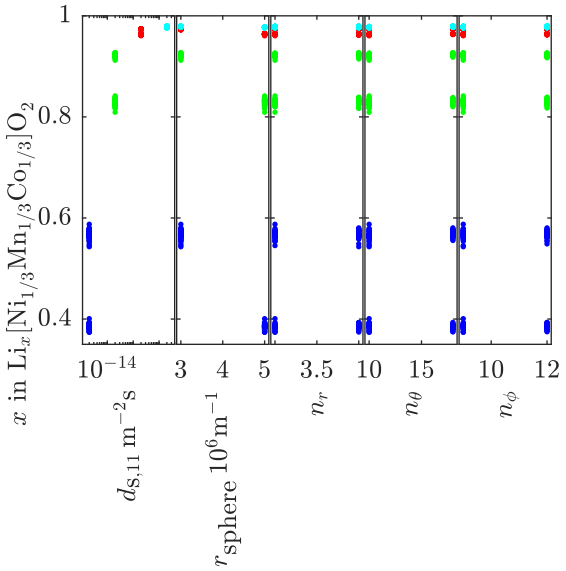
Abbildung A.37: Darstellung der Datensätze D01, D04, D07 und D10 differenziert nach den Ausprägungen der unterschiedlichen Faktoren. In Blau, Grün, Rot und Cyan sind diejenigen Datenpunkte eingefärbt, denen eine $d_{\mathrm{s},11}$ Diffusivität von 2×10^{-15}, 2×10^{-14}, 2×10^{-13} bzw. 2×10^{-12} zugrunde liegt.



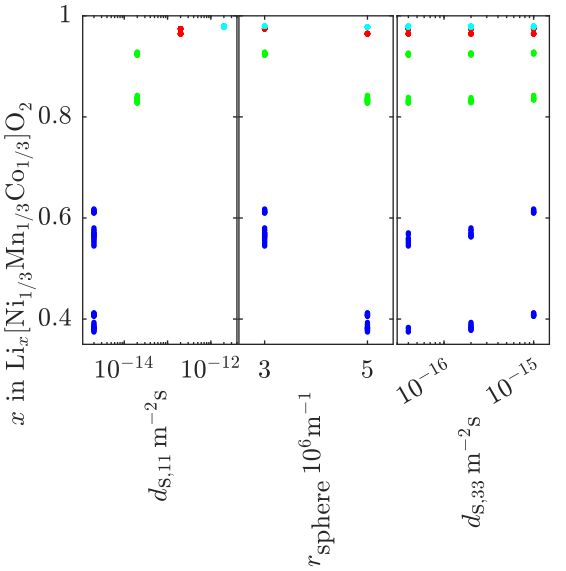
(a) Datensatz D03



(b) Datensatz D09



(c) Datensatz D06



(d) Datensatz D12

Abbildung A.38: Darstellung der Datensätze D03, D06, D09 und D12 differenziert nach den Ausprägungen der unterschiedlichen Faktoren. In Blau, Grün, Rot und Cyan sind diejenigen Datenpunkte eingefärbt, denen eine $d_{\mathrm{s},11}$ Diffusivität von 2×10^{-15}, 2×10^{-14}, 2×10^{-13} bzw. 2×10^{-12} zugrunde liegt.

Tabelle A.7: ANOVA Tabelle für den Datensatz D01

Quelle	SS	df	MS	F	α
$d_{\mathrm{s},11}$	0.0427	3	0.0142	$1.5902e+05$	0
r_{sphere}	0.0048	1	0.0048	$5.3602e+04$	0
n_r	$6.0626e-06$	1	$6.0626e-06$	67.7127	$1.2669e-15$
n_θ	$1.2092e-04$	1	$1.2092e-04$	$1.3506e+03$	$3.8202e-153$
n_ϕ	$9.4746e-06$	1	$9.4746e-06$	105.8215	$6.7081e-23$
$d_{\mathrm{s},11} \times r_{\mathrm{sphere}}$	0.0095	3	0.0032	$3.5353e+04$	0
$d_{\mathrm{s},11} \times n_r$	$4.7806e-07$	3	$1.5935e-07$	1.7798	0.1498
$d_{\mathrm{s},11} \times n_\theta$	$2.4518e-08$	3	$8.1727e-09$	0.0913	0.9648
$d_{\mathrm{s},11} \times n_\phi$	$2.2321e-07$	3	$7.4403e-08$	0.8310	0.4771
$r_{\mathrm{sphere}} \times n_r$	$2.4863e-06$	1	$2.4863e-06$	27.7691	$1.9349e-07$
$r_{\mathrm{sphere}} \times n_\theta$	$1.4072e-06$	1	$1.4072e-06$	15.7169	$8.2819e-05$
$r_{\mathrm{sphere}} \times n_\phi$	$4.3943e-07$	1	$4.3943e-07$	4.9079	0.0271
$n_r \times n_\theta$	$3.3718e-07$	1	$3.3718e-07$	3.7660	0.0528
$n_r \times n_\phi$	$1.2968e-07$	1	$1.2968e-07$	1.4483	0.2293
$n_\theta \times n_\phi$	$1.1114e-06$	1	$1.1114e-06$	12.4131	$4.6015e-04$
$d_{\mathrm{s},11} \times r_{\mathrm{sphere}} \times n_r$	$1.0383e-07$	3	$3.4611e-08$	0.3866	0.7627
$d_{\mathrm{s},11} \times r_{\mathrm{sphere}} \times n_\theta$	$7.8804e-08$	3	$2.6268e-08$	0.2934	0.8302
$d_{\mathrm{s},11} \times r_{\mathrm{sphere}} \times n_\phi$	$7.3010e-08$	3	$2.4337e-08$	0.2718	0.8457
$d_{\mathrm{s},11} \times n_r \times n_\theta$	$1.9875e-06$	3	$6.6249e-07$	7.3993	$7.1801e-05$
$d_{\mathrm{s},11} \times n_r \times n_\phi$	$9.4948e-07$	3	$3.1649e-07$	3.5349	0.0146
$d_{\mathrm{s},11} \times n_\theta \times n_\phi$	$6.2119e-07$	3	$2.0706e-07$	2.3127	0.0751
$r_{\mathrm{sphere}} \times n_r \times n_\theta$	$8.1296e-07$	1	$8.1296e-07$	9.0800	0.0027
$r_{\mathrm{sphere}} \times n_r \times n_\phi$	$1.5308e-08$	1	$1.5308e-08$	0.1710	0.6794
$r_{\mathrm{sphere}} \times n_\theta \times n_\phi$	$3.6529e-07$	1	$3.6529e-07$	4.0799	0.0439
$n_r \times n_\theta \times n_\phi$	$4.2739e-08$	1	$4.2739e-08$	0.4774	0.4899
$d_{\mathrm{s},11} \times r_{\mathrm{sphere}} \times n_r \times n_\theta$	$2.5115e-07$	3	$8.3716e-08$	0.9350	0.4234
$d_{\mathrm{s},11} \times r_{\mathrm{sphere}} \times n_r \times n_\phi$	$1.6815e-07$	3	$5.6051e-08$	0.6260	0.5984
$d_{\mathrm{s},11} \times r_{\mathrm{sphere}} \times n_\theta \times n_\phi$	$2.1978e-07$	3	$7.3261e-08$	0.8182	0.4841
$d_{\mathrm{s},11} \times n_r \times n_\theta \times n_\phi$	$1.5511e-06$	3	$5.1702e-07$	5.7746	$6.7941e-04$
$r_{\mathrm{sphere}} \times n_r \times n_\theta \times n_\phi$	$6.1566e-07$	1	$6.1566e-07$	6.8763	0.0090
$d_{\mathrm{s},11} \times r_{\mathrm{sphere}} \times n_r \times n_\theta \times n_\phi$	$2.1940e-07$	3	$7.3134e-08$	0.8168	0.4849
Residuum	$5.1571e-05$	576	$8.9534e-08$	–	–
Gesamt	0.0572	639	–	–	–

Tabelle A.8: ANOVA Tabelle für den Datensatz D02

Quelle	SS	df	MS	F	α
$d_{\mathrm{s},11}$	4.2566	3	1.4189	$2.2095e+05$	0
r_{sphere}	0.3562	1	0.3562	$5.5463e+04$	0
n_r	$1.4286e-05$	1	$1.4286e-05$	2.2247	0.1364
n_θ	$2.4938e-04$	1	$2.4938e-04$	38.8352	$9.0015e-10$
n_ϕ	$2.3405e-06$	1	$2.3405e-06$	0.3645	0.5463
$d_{\mathrm{s},11} \times r_{\mathrm{sphere}}$	0.7894	3	0.2631	$4.0976e+04$	0
$d_{\mathrm{s},11} \times n_r$	$3.3878e-05$	3	$1.1293e-05$	1.7586	0.1540
$d_{\mathrm{s},11} \times n_\theta$	$2.3829e-06$	3	$7.9431e-07$	0.1237	0.9461
$d_{\mathrm{s},11} \times n_\phi$	$1.0784e-05$	3	$3.5948e-06$	0.5598	0.6417
$r_{\mathrm{sphere}} \times n_r$	$1.0442e-05$	1	$1.0442e-05$	1.6261	0.2028
$r_{\mathrm{sphere}} \times n_\theta$	$7.6475e-07$	1	$7.6475e-07$	0.1191	0.7302
$r_{\mathrm{sphere}} \times n_\phi$	$1.4987e-06$	1	$1.4987e-06$	0.2334	0.6292
$n_r \times n_\theta$	$5.0678e-05$	1	$5.0678e-05$	7.8918	0.0051
$n_r \times n_\phi$	$2.3631e-05$	1	$2.3631e-05$	3.6800	0.0556
$n_\theta \times n_\phi$	$2.5489e-05$	1	$2.5489e-05$	3.9692	0.0468
$d_{\mathrm{s},11} \times r_{\mathrm{sphere}} \times n_r$	$5.3476e-06$	3	$1.7825e-06$	0.2776	0.8416
$d_{\mathrm{s},11} \times r_{\mathrm{sphere}} \times n_\theta$	$7.6871e-07$	3	$2.5624e-07$	0.0399	0.9894
$d_{\mathrm{s},11} \times r_{\mathrm{sphere}} \times n_\phi$	$3.5711e-07$	3	$1.1904e-07$	0.0185	0.9966
$d_{\mathrm{s},11} \times n_r \times n_\theta$	$1.4499e-04$	3	$4.8331e-05$	7.5264	$6.0401e-05$
$d_{\mathrm{s},11} \times n_r \times n_\phi$	$5.5195e-05$	3	$1.8398e-05$	2.8651	0.0361
$d_{\mathrm{s},11} \times n_\theta \times n_\phi$	$4.6141e-05$	3	$1.5380e-05$	2.3951	0.0674
$r_{\mathrm{sphere}} \times n_r \times n_\theta$	$1.5303e-05$	1	$1.5303e-05$	2.3830	0.1232
$r_{\mathrm{sphere}} \times n_r \times n_\phi$	$4.4307e-06$	1	$4.4307e-06$	0.6900	0.4065
$r_{\mathrm{sphere}} \times n_\theta \times n_\phi$	$9.2346e-06$	1	$9.2346e-06$	1.4380	0.2310
$n_r \times n_\theta \times n_\phi$	$4.5332e-05$	1	$4.5332e-05$	7.0592	0.0081
$d_{\mathrm{s},11} \times r_{\mathrm{sphere}} \times n_r \times n_\theta$	$1.5088e-05$	3	$5.0293e-06$	0.7832	0.5036
$d_{\mathrm{s},11} \times r_{\mathrm{sphere}} \times n_r \times n_\phi$	$7.4234e-06$	3	$2.4745e-06$	0.3853	0.7636
$d_{\mathrm{s},11} \times r_{\mathrm{sphere}} \times n_\theta \times n_\phi$	$1.8536e-05$	3	$6.1788e-06$	0.9622	0.4102
$d_{\mathrm{s},11} \times n_r \times n_\theta \times n_\phi$	$1.2614e-04$	3	$4.2047e-05$	6.5477	$2.3393e-04$
$r_{\mathrm{sphere}} \times n_r \times n_\theta \times n_\phi$	$1.1805e-05$	1	$1.1805e-05$	1.8383	0.1757
$d_{\mathrm{s},11} \times r_{\mathrm{sphere}} \times n_r \times n_\theta \times n_\phi$	$1.6133e-05$	3	$5.3776e-06$	0.8374	0.4737
Residuum	0.0036	567	$6.4216e-06$	–	–
Gesamt	5.4067	630	–	–	–

Tabelle A.9: ANOVA Tabelle für den Datensatz D03

Quelle	SS	df	MS	F	α
$d_{\mathrm{s},11}$	25.4783	3	8.4928	$4.3204e+05$	0
r_{sphere}	0.7376	1	0.7376	$3.7525e+04$	0
n_r	$9.1722e-06$	1	$9.1722e-06$	0.4666	0.4948
n_θ	$1.1640e-04$	1	$1.1640e-04$	5.9215	0.0153
n_ϕ	$7.2535e-05$	1	$7.2535e-05$	3.6899	0.0553
$d_{\mathrm{s},11} \times r_{\mathrm{sphere}}$	0.7509	3	0.2503	$1.2733e+04$	0
$d_{\mathrm{s},11} \times n_r$	$3.6707e-06$	3	$1.2236e-06$	0.0622	0.9797
$d_{\mathrm{s},11} \times n_\theta$	$1.3543e-04$	3	$4.5142e-05$	2.2964	0.0767
$d_{\mathrm{s},11} \times n_\phi$	$3.4980e-05$	3	$1.1660e-05$	0.5932	0.6197
$r_{\mathrm{sphere}} \times n_r$	$1.1155e-05$	1	$1.1155e-05$	0.5675	0.4516
$r_{\mathrm{sphere}} \times n_\theta$	$5.0284e-05$	1	$5.0284e-05$	2.5580	0.1103
$r_{\mathrm{sphere}} \times n_\phi$	$1.3563e-05$	1	$1.3563e-05$	0.6900	0.4065
$n_r \times n_\theta$	$8.5135e-05$	1	$8.5135e-05$	4.3309	0.0379
$n_r \times n_\phi$	$5.2748e-05$	1	$5.2748e-05$	2.6833	0.1020
$n_\theta \times n_\phi$	$2.2959e-05$	1	$2.2959e-05$	1.1679	0.2803
$d_{\mathrm{s},11} \times r_{\mathrm{sphere}} \times n_r$	$8.4907e-05$	3	$2.8302e-05$	1.4398	0.2302
$d_{\mathrm{s},11} \times r_{\mathrm{sphere}} \times n_\theta$	$2.1332e-04$	3	$7.1108e-05$	3.6173	0.0131
$d_{\mathrm{s},11} \times r_{\mathrm{sphere}} \times n_\phi$	$6.9874e-05$	3	$2.3291e-05$	1.1849	0.3148
$d_{\mathrm{s},11} \times n_r \times n_\theta$	$1.1018e-04$	3	$3.6728e-05$	1.8684	0.1338
$d_{\mathrm{s},11} \times n_r \times n_\phi$	$6.1818e-05$	3	$2.0606e-05$	1.0482	0.3707
$d_{\mathrm{s},11} \times n_\theta \times n_\phi$	$1.9005e-05$	3	$6.3350e-06$	0.3223	0.8093
$r_{\mathrm{sphere}} \times n_r \times n_\theta$	$1.8268e-06$	1	$1.8268e-06$	0.0929	0.7606
$r_{\mathrm{sphere}} \times n_r \times n_\phi$	$6.1955e-06$	1	$6.1955e-06$	0.3152	0.5748
$r_{\mathrm{sphere}} \times n_\theta \times n_\phi$	$4.1849e-06$	1	$4.1849e-06$	0.2129	0.6447
$n_r \times n_\theta \times n_\phi$	$9.1112e-05$	1	$9.1112e-05$	4.6349	0.0318
$d_{\mathrm{s},11} \times r_{\mathrm{sphere}} \times n_r \times n_\theta$	$1.5582e-04$	3	$5.1940e-05$	2.6423	0.0486
$d_{\mathrm{s},11} \times r_{\mathrm{sphere}} \times n_r \times n_\phi$	$1.4215e-04$	3	$4.7383e-05$	2.4104	0.0661
$d_{\mathrm{s},11} \times r_{\mathrm{sphere}} \times n_\theta \times n_\phi$	$9.2860e-05$	3	$3.0953e-05$	1.5746	0.1945
$d_{\mathrm{s},11} \times n_r \times n_\theta \times n_\phi$	$9.1565e-05$	3	$3.0522e-05$	1.5527	0.1999
$r_{\mathrm{sphere}} \times n_r \times n_\theta \times n_\phi$	$8.1476e-06$	1	$8.1476e-06$	0.4145	0.5200
$d_{\mathrm{s},11} \times r_{\mathrm{sphere}} \times n_r \times n_\theta \times n_\phi$	$1.2025e-04$	3	$4.0083e-05$	2.0391	0.1074
Residuum	0.0108	550	$1.9658e-05$	–	–
Gesamt	26.9796	613	–	–	–

Tabelle A.10: ANOVA Tabelle für den Datensatz D04

Quelle	SS	df	MS	F	α
$d_{\mathrm{s},11}$	0.0406	3	0.0135	$1.2107e+05$	0
r_{sphere}	0.0042	1	0.0042	$3.7525e+04$	0
n_r	$9.9351e-06$	1	$9.9351e-06$	88.9764	$9.7064e-20$
n_θ	$1.4705e-04$	1	$1.4705e-04$	$1.3170e+03$	$6.0843e-151$
n_ϕ	$1.2221e-05$	1	$1.2221e-05$	109.4510	$1.4339e-23$
$d_{\mathrm{s},11} \times r_{\mathrm{sphere}}$	0.0083	3	0.0028	$2.4892e+04$	0
$d_{\mathrm{s},11} \times n_r$	$1.7102e-07$	3	$5.7005e-08$	0.5105	0.6752
$d_{\mathrm{s},11} \times n_\theta$	$2.2021e-06$	3	$7.3402e-07$	6.5737	$2.2512e-04$
$d_{\mathrm{s},11} \times n_\phi$	$7.0138e-07$	3	$2.3379e-07$	2.0938	0.0999
$r_{\mathrm{sphere}} \times n_r$	$1.9914e-06$	1	$1.9914e-06$	17.8344	$2.8005e-05$
$r_{\mathrm{sphere}} \times n_\theta$	$3.1951e-06$	1	$3.1951e-06$	28.6143	$1.2761e-07$
$r_{\mathrm{sphere}} \times n_\phi$	$6.8121e-07$	1	$6.8121e-07$	6.1007	0.0138
$n_r \times n_\theta$	$1.2250e-06$	1	$1.2250e-06$	10.9708	$9.8359e-04$
$n_r \times n_\phi$	$1.8428e-07$	1	$1.8428e-07$	1.6504	0.1994
$n_\theta \times n_\phi$	$8.8506e-09$	1	$8.8506e-09$	0.0793	0.7784
$d_{\mathrm{s},11} \times r_{\mathrm{sphere}} \times n_r$	$4.0016e-08$	3	$1.3339e-08$	0.1195	0.9487
$d_{\mathrm{s},11} \times r_{\mathrm{sphere}} \times n_\theta$	$3.7456e-07$	3	$1.2485e-07$	1.1181	0.3411
$d_{\mathrm{s},11} \times r_{\mathrm{sphere}} \times n_\phi$	$3.6555e-07$	3	$1.2185e-07$	1.0913	0.3522
$d_{\mathrm{s},11} \times n_r \times n_\theta$	$2.6717e-07$	3	$8.9058e-08$	0.7976	0.4955
$d_{\mathrm{s},11} \times n_r \times n_\phi$	$1.2338e-07$	3	$4.1128e-08$	0.3683	0.7759
$d_{\mathrm{s},11} \times n_\theta \times n_\phi$	$2.2139e-07$	3	$7.3796e-08$	0.6609	0.5764
$r_{\mathrm{sphere}} \times n_r \times n_\theta$	$6.8906e-07$	1	$6.8906e-07$	6.1711	0.0133
$r_{\mathrm{sphere}} \times n_r \times n_\phi$	$5.6626e-08$	1	$5.6626e-08$	0.5071	0.4767
$r_{\mathrm{sphere}} \times n_\theta \times n_\phi$	$1.1556e-09$	1	$1.1556e-09$	0.0103	0.9190
$n_r \times n_\theta \times n_\phi$	$1.8225e-09$	1	$1.8225e-09$	0.0163	0.8984
$d_{\mathrm{s},11} \times r_{\mathrm{sphere}} \times n_r \times n_\theta$	$1.2764e-07$	3	$4.2547e-08$	0.3810	0.7667
$d_{\mathrm{s},11} \times r_{\mathrm{sphere}} \times n_r \times n_\phi$	$1.1125e-07$	3	$3.7084e-08$	0.3321	0.8021
$d_{\mathrm{s},11} \times r_{\mathrm{sphere}} \times n_\theta \times n_\phi$	$1.1174e-07$	3	$3.7246e-08$	0.3336	0.8011
$d_{\mathrm{s},11} \times n_r \times n_\theta \times n_\phi$	$1.2168e-06$	3	$4.0560e-07$	3.6325	0.0128
$r_{\mathrm{sphere}} \times n_r \times n_\theta \times n_\phi$	$4.8620e-07$	1	$4.8620e-07$	4.3543	0.0374
$d_{\mathrm{s},11} \times r_{\mathrm{sphere}} \times n_r \times n_\theta \times n_\phi$	$2.7780e-07$	3	$9.2601e-08$	0.8293	0.4781
Residuum	$6.4316e-05$	576	$1.1166e-07$	–	–
Gesamt	0.0533	639	–	–	–

Tabelle A.11: ANOVA Tabelle für den Datensatz D05

Quelle	Faktor gem. Abb. 4.15(a)	SS	df	MS	F	α
$d_{s,11}$	$X1$	3.7431	3	1.2477	$1.7209e+05$	0
r_{sphere}	$X2$	0.3252	1	0.3252	$4.4846e+04$	0
n_r	$X3$	$2.0069e-05$	1	$2.0069e-05$	2.7680	0.0967
n_θ	$X4$	$5.9230e-04$	1	$5.9230e-04$	81.6924	$2.4326e-18$
n_ϕ	$X5$	$2.0263e-06$	1	$2.0263e-06$	0.2795	0.5973
$d_{s,11} \times r_{\text{sphere}}$	$X1*X2$	0.7028	3	0.2343	$3.2310e+04$	0
$d_{s,11} \times n_r$	$X1*X3$	$2.7869e-06$	3	$9.2896e-07$	0.1281	0.9434
$d_{s,11} \times n_\theta$	$X1*X4$	$1.6490e-04$	3	$5.4967e-05$	7.5814	$5.5858e-05$
$d_{s,11} \times n_\phi$	$X1*X5$	$2.1238e-05$	3	$7.0793e-06$	0.9764	0.4034
$r_{\text{sphere}} \times n_r$	$X2*X3$	$1.2475e-06$	1	$1.2475e-06$	0.1721	0.6784
$r_{\text{sphere}} \times n_\theta$	$X2*X4$	$6.8253e-06$	1	$6.8253e-06$	0.9414	0.3323
$r_{\text{sphere}} \times n_\phi$	$X2*X5$	$9.6010e-07$	1	$9.6010e-07$	0.1324	0.7161
$n_r \times n_\theta$	$X3*X4$	$2.1551e-06$	1	$2.1551e-06$	0.2972	0.5858
$n_r \times n_\phi$	$X3*X5$	$4.1494e-06$	1	$4.1494e-06$	0.5723	0.4497
$n_\theta \times n_\phi$	$X4*X5$	$5.3174e-06$	1	$5.3174e-06$	0.7334	0.3921
$d_{s,11} \times r_{\text{sphere}} \times n_r$	$X1*X2*X3$	$2.4765e-07$	3	$8.2550e-08$	0.0114	0.9983
$d_{s,11} \times r_{\text{sphere}} \times n_\theta$	$X1*X2*X4$	$1.3846e-06$	3	$4.6152e-07$	0.0637	0.9790
$d_{s,11} \times r_{\text{sphere}} \times n_\phi$	$X1*X2*X5$	$2.0867e-07$	3	$6.9557e-08$	0.0096	0.9987
$d_{s,11} \times n_r \times n_\theta$	$X1*X3*X4$	$1.4564e-05$	3	$4.8548e-06$	0.6696	0.5710
$d_{s,11} \times n_r \times n_\phi$	$X1*X3*X5$	$7.7116e-06$	3	$2.5705e-06$	0.3545	0.7859
$d_{s,11} \times n_\theta \times n_\phi$	$X1*X4*X5$	$1.5062e-05$	3	$5.0208e-06$	0.6925	0.5569
$r_{\text{sphere}} \times n_r \times n_\theta$	$X2*X3*X4$	$5.9399e-06$	1	$5.9399e-06$	0.8193	0.3658
$r_{\text{sphere}} \times n_r \times n_\phi$	$X2*X3*X5$	$2.5119e-06$	1	$2.5119e-06$	0.3465	0.5564
$r_{\text{sphere}} \times n_\theta \times n_\phi$	$X2*X4*X5$	$1.7317e-07$	1	$1.7317e-07$	0.0239	0.8772
$n_r \times n_\theta \times n_\phi$	$X3*X4*X5$	$2.6872e-05$	1	$2.6872e-05$	3.7063	0.0547
$d_{s,11} \times r_{\text{sphere}} \times n_r \times n_\theta$	$X1*X2*X3*X4$	$9.0482e-06$	3	$3.0161e-06$	0.4160	0.7416
$d_{s,11} \times r_{\text{sphere}} \times n_r \times n_\phi$	$X1*X2*X3*X5$	$4.6204e-06$	3	$1.5401e-06$	0.2124	0.8878
$d_{s,11} \times r_{\text{sphere}} \times n_\theta \times n_\phi$	$X1*X2*X4*X5$	$1.0938e-06$	3	$3.6458e-07$	0.0503	0.9851
$d_{s,11} \times n_r \times n_\theta \times n_\phi$	$X1*X3*X4*X5$	$7.5694e-05$	3	$2.5231e-05$	3.4800	0.0158
$r_{\text{sphere}} \times n_r \times n_\theta \times n_\phi$	$X2*X3*X4*X5$	$1.1753e-05$	1	$1.1753e-05$	1.6211	0.2035
$d_{s,11} \times r_{\text{sphere}} \times n_r \times n_\theta \times n_\phi$	$X1*X2*X3*X4*X5$	$1.8064e-05$	3	$6.0212e-06$	0.8305	0.4774
Residuum	Error	0.0042	573	$7.2503e-06$	–	–
Gesamt		4.7762	636	–	–	–

Tabelle A.12: ANOVA Tabelle für den Datensatz D06

Quelle	SS	df	MS	F	α
$d_{\mathrm{s},11}$	24.5432	3	8.1811	$5.6157e+05$	0
r_{sphere}	0.7395	1	0.7395	$5.0764e+04$	0
n_r	$4.5484e-05$	1	$4.5484e-05$	3.1221	0.0778
n_θ	$5.2458e-04$	1	$5.2458e-04$	36.0088	$3.5329e-09$
n_ϕ	$8.6175e-05$	1	$8.6175e-05$	5.9153	0.0153
$d_{\mathrm{s},11} \times r_{\mathrm{sphere}}$	0.8102	3	0.2701	$1.8539e+04$	0
$d_{\mathrm{s},11} \times n_r$	$3.9603e-06$	3	$1.3201e-06$	0.0906	0.9652
$d_{\mathrm{s},11} \times n_\theta$	$8.9658e-05$	3	$2.9886e-05$	2.0515	0.1056
$d_{\mathrm{s},11} \times n_\phi$	$2.0718e-05$	3	$6.9059e-06$	0.4740	0.7005
$r_{\mathrm{sphere}} \times n_r$	$1.0534e-06$	1	$1.0534e-06$	0.0723	0.7881
$r_{\mathrm{sphere}} \times n_\theta$	$3.1248e-05$	1	$3.1248e-05$	2.1449	0.1436
$r_{\mathrm{sphere}} \times n_\phi$	$1.7139e-09$	1	$1.7139e-09$	$1.1765e-04$	0.9913
$n_r \times n_\theta$	$5.2021e-06$	1	$5.2021e-06$	0.3571	0.5504
$n_r \times n_\phi$	$1.6916e-05$	1	$1.6916e-05$	1.1611	0.2817
$n_\theta \times n_\phi$	$1.6687e-05$	1	$1.6687e-05$	1.1454	0.2850
$d_{\mathrm{s},11} \times r_{\mathrm{sphere}} \times n_r$	$6.0253e-07$	3	$2.0084e-07$	0.0138	0.9978
$d_{\mathrm{s},11} \times r_{\mathrm{sphere}} \times n_\theta$	$1.8858e-04$	3	$6.2859e-05$	4.3148	0.0051
$d_{\mathrm{s},11} \times r_{\mathrm{sphere}} \times n_\phi$	$6.8455e-06$	3	$2.2818e-06$	0.1566	0.9254
$d_{\mathrm{s},11} \times n_r \times n_\theta$	$1.7109e-05$	3	$5.7031e-06$	0.3915	0.7592
$d_{\mathrm{s},11} \times n_r \times n_\phi$	$1.6826e-05$	3	$5.6087e-06$	0.3850	0.7639
$d_{\mathrm{s},11} \times n_\theta \times n_\phi$	$2.0230e-05$	3	$6.7433e-06$	0.4629	0.7083
$r_{\mathrm{sphere}} \times n_r \times n_\theta$	$2.5506e-06$	1	$2.5506e-06$	0.1751	0.6758
$r_{\mathrm{sphere}} \times n_r \times n_\phi$	$2.2189e-06$	1	$2.2189e-06$	0.1523	0.6965
$r_{\mathrm{sphere}} \times n_\theta \times n_\phi$	$9.8533e-07$	1	$9.8533e-07$	0.0676	0.7949
$n_r \times n_\theta \times n_\phi$	$5.3462e-05$	1	$5.3462e-05$	3.6698	0.0559
$d_{\mathrm{s},11} \times r_{\mathrm{sphere}} \times n_r \times n_\theta$	$6.1688e-07$	3	$2.0563e-07$	0.0141	0.9977
$d_{\mathrm{s},11} \times r_{\mathrm{sphere}} \times n_r \times n_\phi$	$1.6957e-06$	3	$5.6523e-07$	0.0388	0.9898
$d_{\mathrm{s},11} \times r_{\mathrm{sphere}} \times n_\theta \times n_\phi$	$1.7062e-05$	3	$5.6874e-06$	0.3904	0.7600
$d_{\mathrm{s},11} \times n_r \times n_\theta \times n_\phi$	$5.7699e-05$	3	$1.9233e-05$	1.3202	0.2669
$r_{\mathrm{sphere}} \times n_r \times n_\theta \times n_\phi$	$5.1771e-06$	1	$5.1771e-06$	0.3554	0.5513
$d_{\mathrm{s},11} \times r_{\mathrm{sphere}} \times n_r \times n_\theta \times n_\phi$	$4.2292e-06$	3	$1.4097e-06$	0.0968	0.9618
Residuum	0.0081	559	$1.4568e-05$	–	–
Gesamt	26.1024	622	–	–	–

Tabelle A.13: ANOVA Tabelle für den Datensatz D07

Quelle	SS	df	MS	F	α
$d_{s,11}$	0.0155	3	0.0052	$3.2481e+04$	$2.0e-286$
r_{sphere}	0.0016	1	0.0016	$9.936e+03$	$1.4e-182$
$d_{s,33}$	$1.5e-04$	2	$7.6e-05$	479	$3.9e-80$
$d_{s,11} \times r_{sphere}$	0.0033	3	0.0011	$6.908e+03$	$3.3e-214$
$d_{s,11} \times d_{s,33}$	$2.9e-04$	6	$4.8e-05$	300	$7.3e-102$
$r_{sphere} \times d_{s,33}$	$2.6e-05$	2	$1.3e-05$	82	$3.6e-27$
$d_{s,11} \times r_{sphere} \times d_{s,33}$	$6.4e-05$	6	$1.1e-05$	67	$8.1e-47$
Residuum	$3.4e-05$	216	$1.6e-07$	–	–
Gesamt	0.0210	239	–	–	–

Tabelle A.14: ANOVA Tabelle für den Datensatz D08

Quelle	SS	df	MS	F	α
$d_{s,11}$	1.4413	3	0.4804	$1.5964e+05$	0
r_{sphere}	0.1237	1	0.1237	$4.1094e+04$	$1.1e-244$
$d_{s,33}$	0.0082	2	0.0041	$1.356e+03$	$1.6e-121$
$d_{s,11} \times r_{sphere}$	0.2715	3	0.0905	$3.0074e+04$	$1.9e-278$
$d_{s,11} \times d_{s,33}$	0.0225	6	0.0038	$1.247e+03$	$2.5e-162$
$r_{sphere} \times d_{s,33}$	$9.6e-04$	2	$5e-04$	159	$5.8e-43$
$d_{s,11} \times r_{sphere} \times d_{s,33}$	0.0028	6	$5e-04$	155	$9.3e-75$
Residuum	$6.4e-04$	212	$3e-06$	–	–
Gesamt	1.8716	235	–	–	–

Tabelle A.15: ANOVA Tabelle für den Datensatz D09

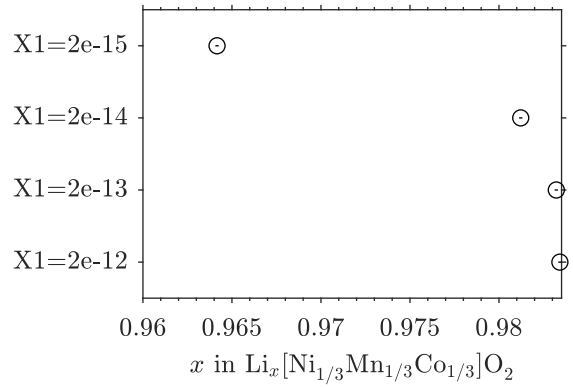
Quelle	SS	df	MS	F	α
$d_{s,11}$	9.2431	3	3.0810	$6.0626e+05$	0
r_{sphere}	0.2715	1	0.2715	$5.3416e+04$	$8.4e-244$
$d_{s,33}$	0.0090	2	0.0045	884	$9.7e-100$
$d_{s,11} \times r_{sphere}$	0.3065	3	0.1022	$2.0107e+04$	$9.8e-247$
$d_{s,11} \times d_{s,33}$	0.0203	6	0.0034	665	$1.0e-128$
$r_{sphere} \times d_{s,33}$	$4.2e-04$	2	$2e-04$	41	$9.1e-16$
$d_{s,11} \times r_{sphere} \times d_{s,33}$	0.0020	6	$3e-04$	66	$1.0e-44$
Residuum	0.0010	199	$5e-06$	–	–
Gesamt	9.8538	222	–	–	–

Tabelle A.16: ANOVA Tabelle für den Datensatz D10

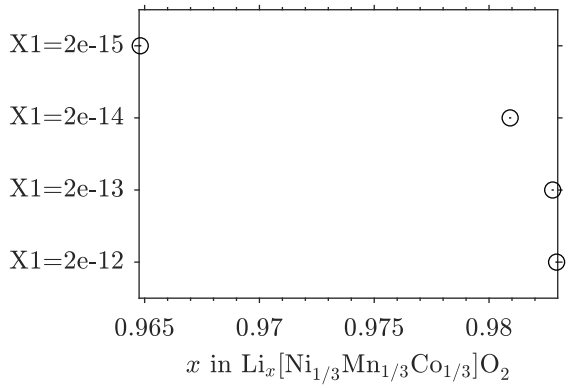
Quelle	SS	df	MS	F	α
$d_{s,11}$	0.0138	3	0.0046	$1.1e+052$	0
r_{sphere}	0.0014	1	0.0014	$3.3e+042$	$1.6e-237$
$d_{s,33}$	$5.8e-05$	2	$2.9e-05$	663.2	$6.2e-93$
$d_{s,11} \times r_{sphere}$	0.0028	3	$9.4e-04$	$2.1e+042$	$4.5e-267$
$d_{s,11} \times d_{s,33}$	$1.6e-04$	6	$2.7e-05$	621.2	$3.2e-133$
$r_{sphere} \times d_{s,33}$	$1.2e-05$	2	$5.9e-06$	134.3	$1.2e-38$
$d_{s,11} \times r_{sphere} \times d_{s,33}$	$3.6e-05$	6	$6.0e-06$	137.9	$5.2e-71$
Residuum	$9.4e-06$	216	$4.4e-08$	–	–
Gesamt	0.0183	239	–	–	–

Tabelle A.17: ANOVA Tabelle für den Datensatz D12

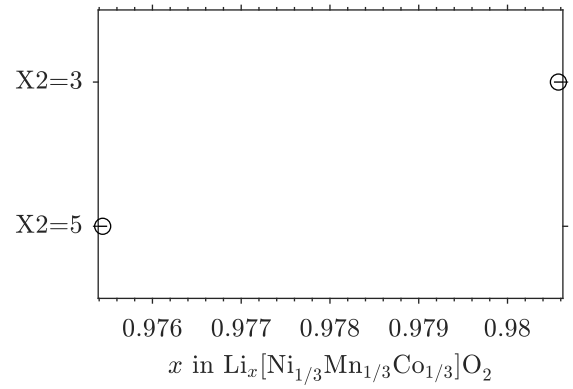
Quelle	SS	df	MS	F	α
$d_{s,11}$	8.5317	3	2.8439	$3.543e+05$	0
r_{sphere}	0.2748	1	0.2748	$3.42e+04$	$1.2e-233$
$d_{s,33}$	0.0036	2	0.0018	224	$1.2e-52$
$d_{s,11} \times r_{sphere}$	0.3124	3	0.1041	$1.30e+04$	$4.0e-237$
$d_{s,11} \times d_{s,33}$	0.0142	6	0.0024	295	$4.6e-99$
$r_{sphere} \times d_{s,33}$	$2.4e-04$	2	$1.2e-04$	15	$7.7e-07$
$d_{s,11} \times r_{sphere} \times d_{s,33}$	0.0013	6	$2.2e-04$	28	$2.0e-24$
Residuum	0.0017	209	$8.0e-06$	–	–
Gesamt	9.1400	232	–	–	–



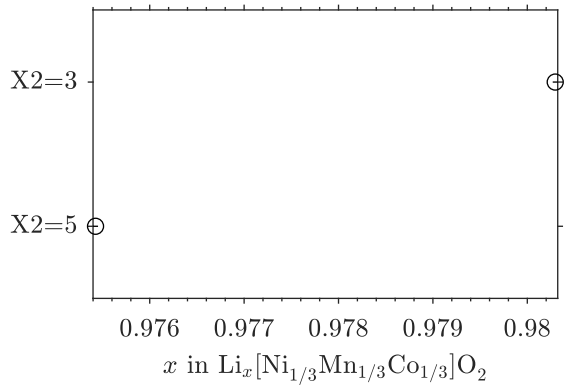
(a) Datensatz D07



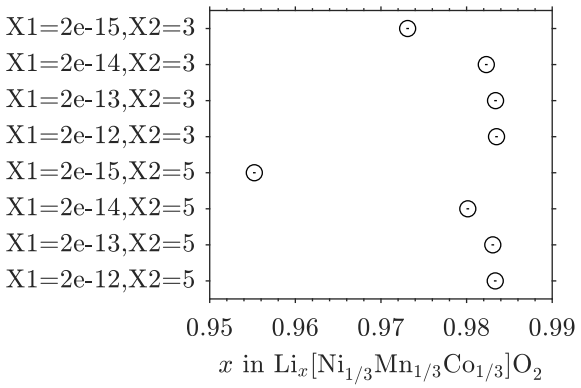
(b) Datensatz D10



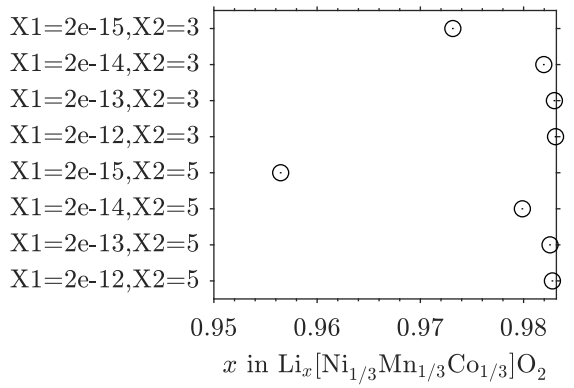
(c) Datensatz D07



(d) Datensatz D10

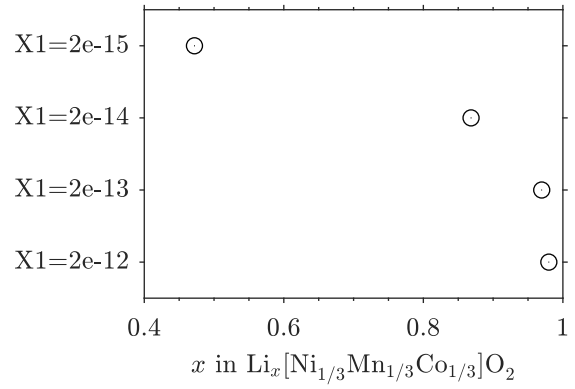


(e) Datensatz D07

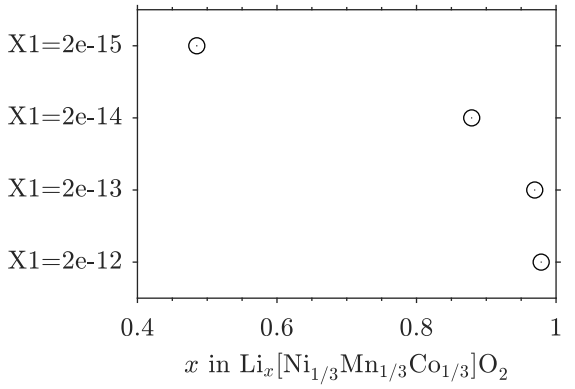


(f) Datensatz D10

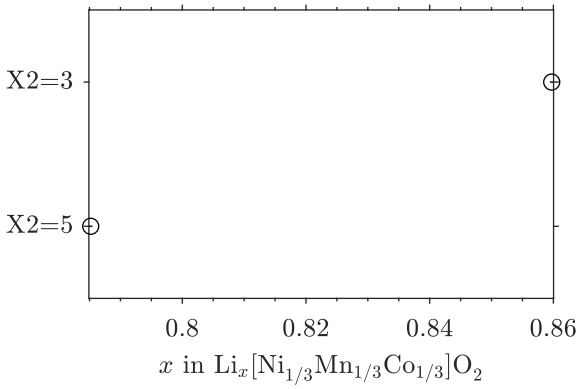
Abbildung A.39: Multipler Mittelwertvergleich zwischen den Faktorstufen der Faktoren $X1 = d_{s,11}$ und $X2 = r_{sphere}$ sowie deren Wechselwirkung $X1 * X2 = d_{s,11} \times r_{sphere}$ für die Datensätze D07 und D10



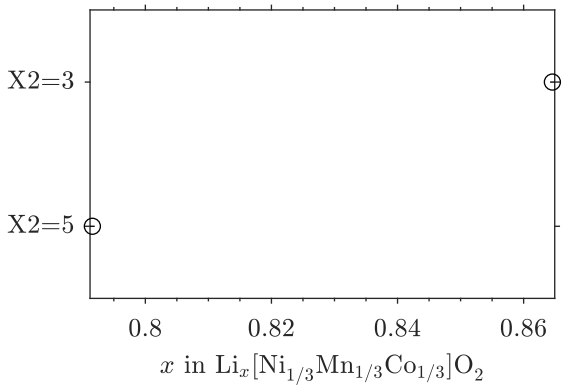
(a) Datensatz D09



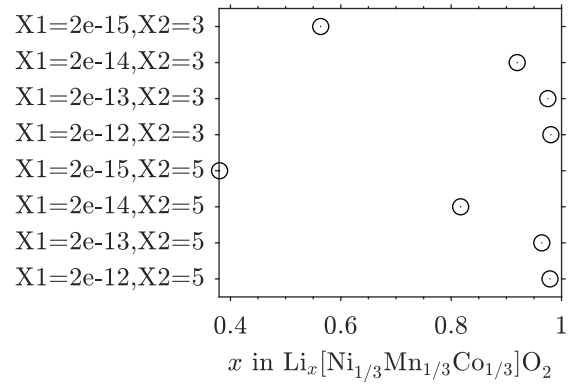
(b) Datensatz D12



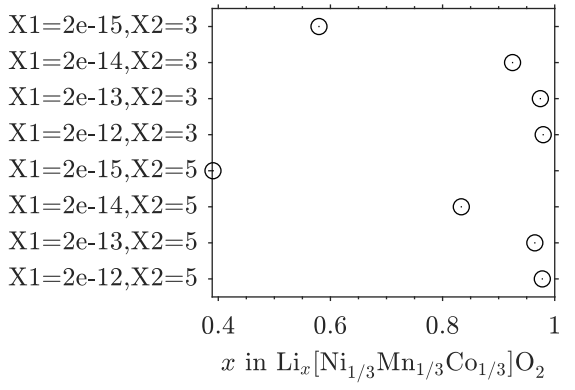
(c) Datensatz D09



(d) Datensatz D12

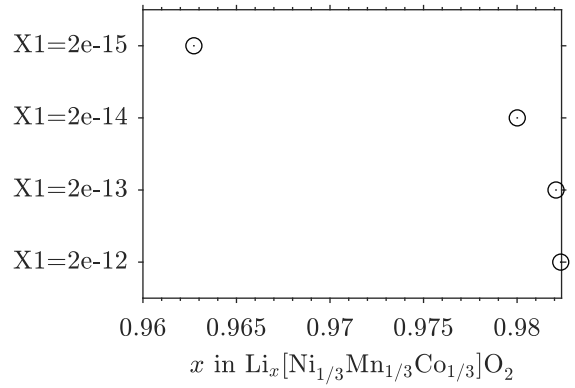


(e) Datensatz D09

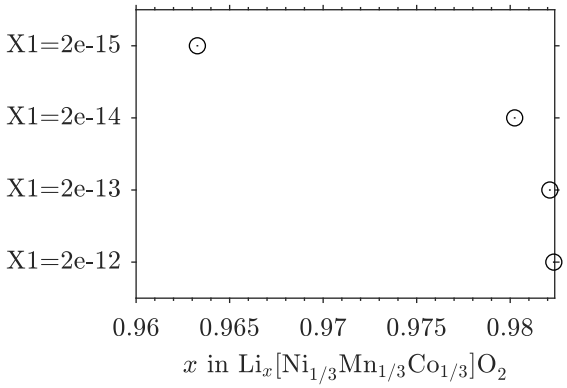


(f) Datensatz D12

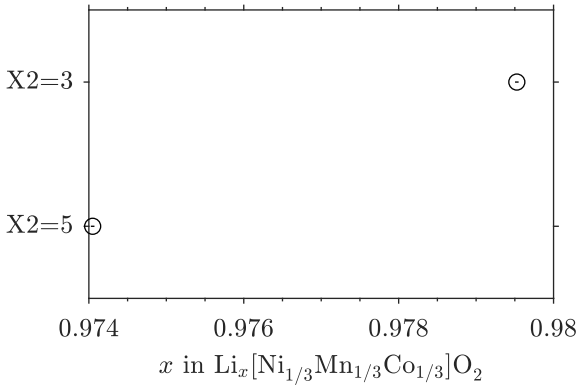
Abbildung A.40: Multipler Mittelwertvergleich zwischen den Faktorstufen der Faktoren $X1 = d_{\mathrm{s},11}$ und $X2 = r_{\mathrm{sphere}}$ sowie deren Wechselwirkung $X1 * X2 = d_{\mathrm{s},11} \times r_{\mathrm{sphere}}$ für die Datensätze D09 und D12



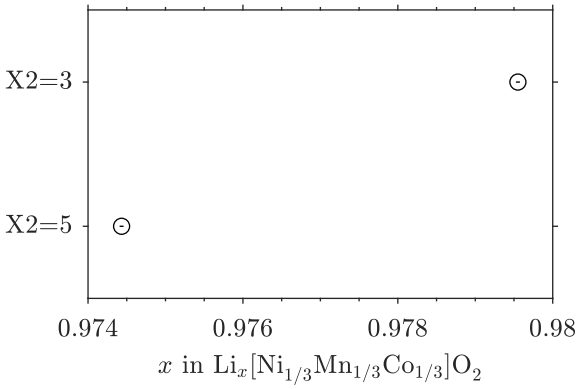
(a) Datensatz D01



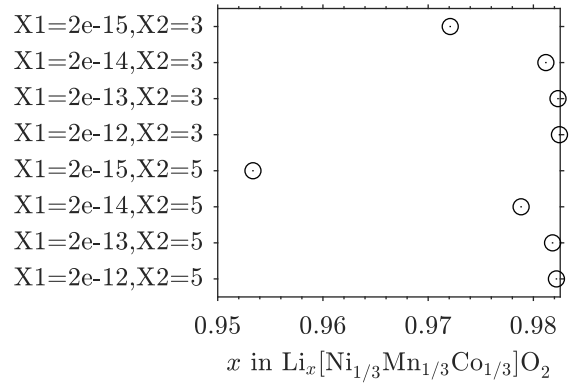
(b) Datensatz D04



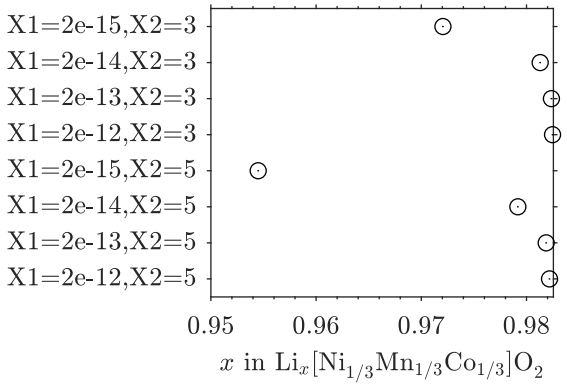
(c) Datensatz D01



(d) Datensatz D04

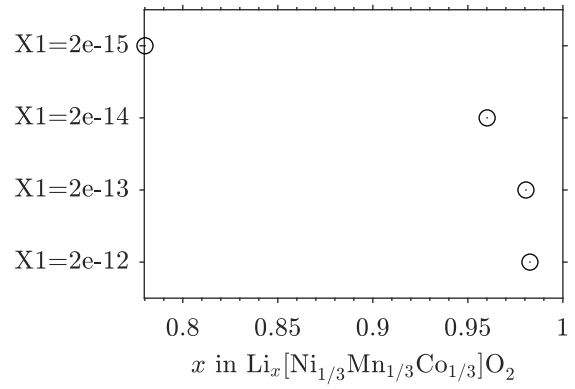


(e) Datensatz D01

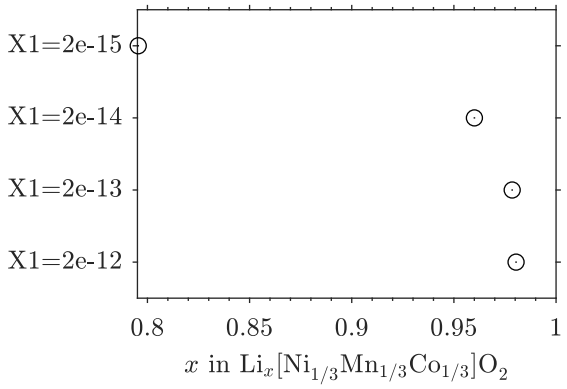


(f) Datensatz D04

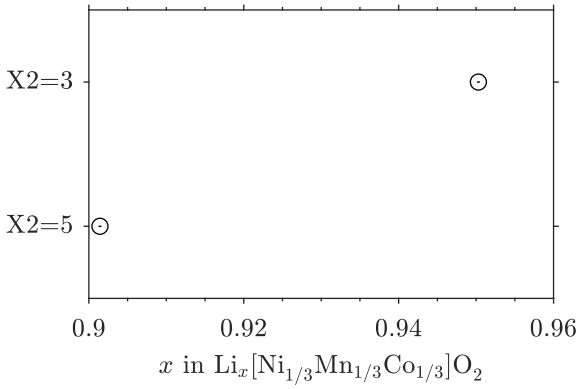
Abbildung A.41: Multipler Mittelwertvergleich zwischen den Faktorstufen der Faktoren $X1 = d_{\mathrm{s},11}$ und $X2 = r_{\mathrm{sphere}}$ sowie deren Wechselwirkung $X1 * X2 = d_{\mathrm{s},11} \times r_{\mathrm{sphere}}$ für die Datensätze D01 und D04



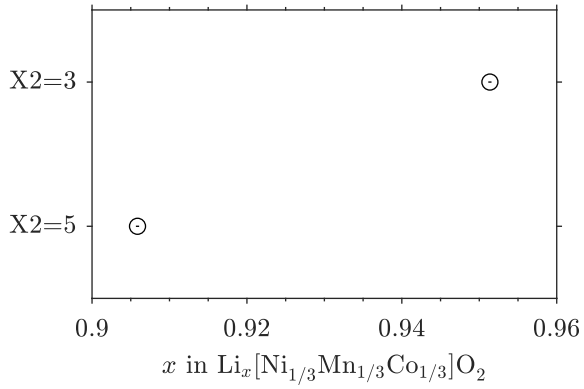
(a) Datensatz D02



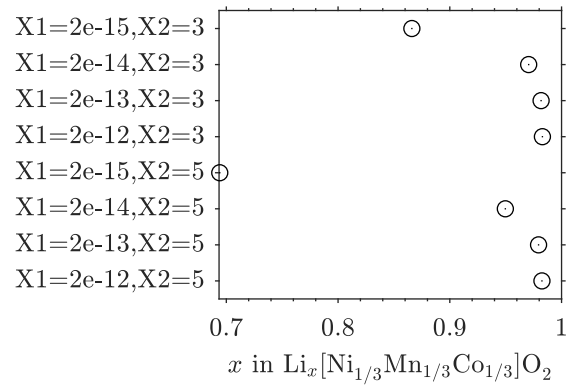
(b) Datensatz D05



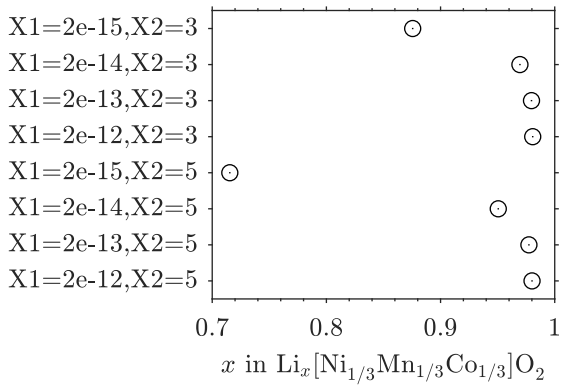
(c) Datensatz D02



(d) Datensatz D05

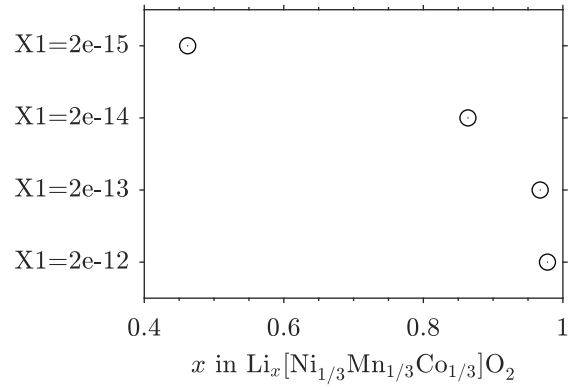


(e) Datensatz D02

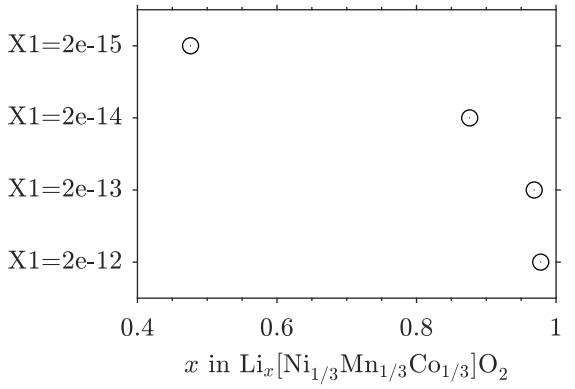


(f) Datensatz D05

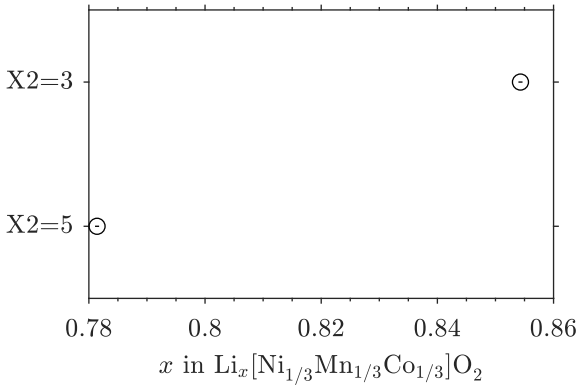
Abbildung A.42: Multipler Mittelwertvergleich zwischen den Faktorstufen der Faktoren $X1 = d_{\mathrm{s},11}$ und $X2 = r_{\mathrm{sphere}}$ sowie deren Wechselwirkung $X1 * X2 = d_{\mathrm{s},11} \times r_{\mathrm{sphere}}$ für die Datensätze D02 und D05



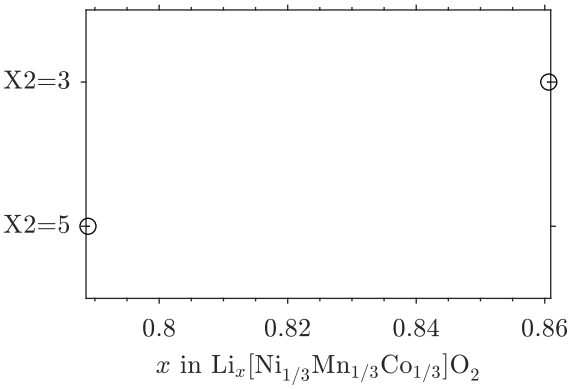
(a) Datensatz D03



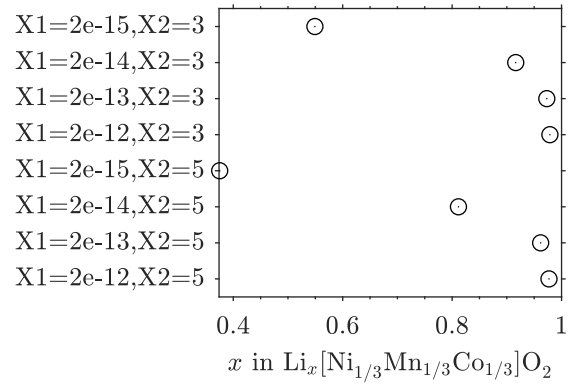
(b) Datensatz D06



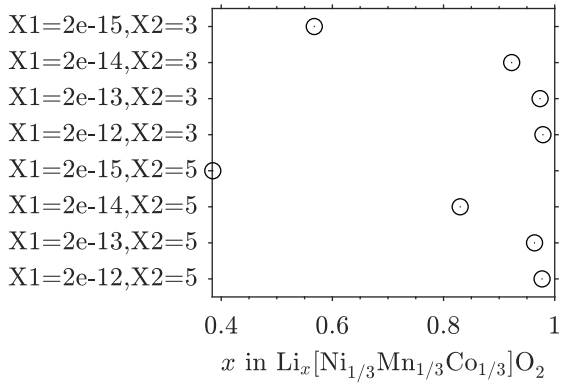
(c) Datensatz D03



(d) Datensatz D06

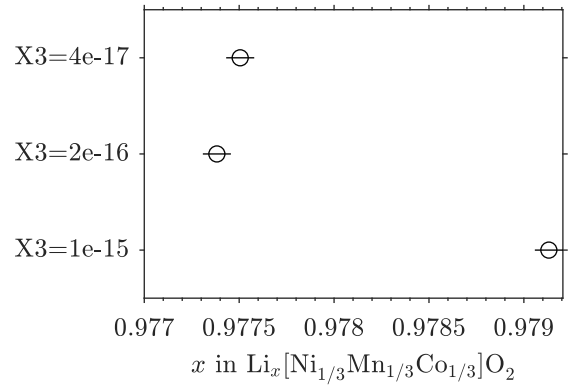


(e) Datensatz D03

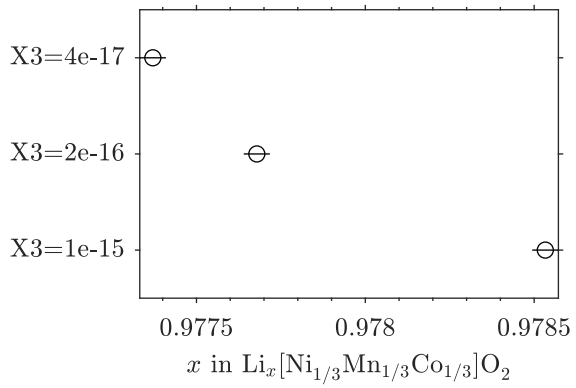


(f) Datensatz D06

Abbildung A.43: Multipler Mittelwertvergleich zwischen den Faktorstufen der Faktoren $X1 = d_{s,11}$ und $X2 = r_{sphere}$ sowie deren Wechselwirkung $X1 * X2 = d_{s,11} \times r_{sphere}$ für die Datensätze D03 und D06

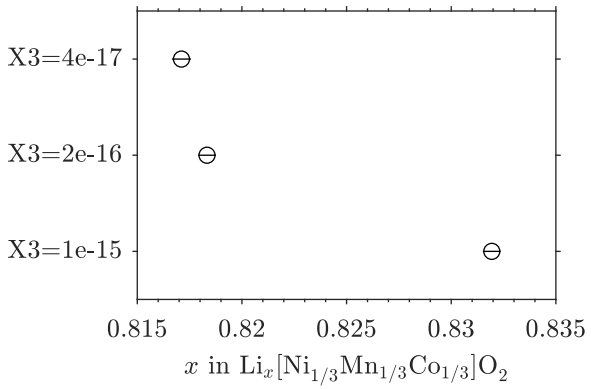


(a) Datensatz D07

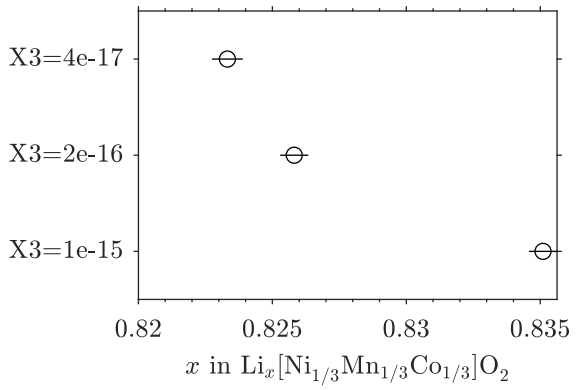


(b) Datensatz D10

Abbildung A.44: Multipler Mittelwertvergleich zwischen den Faktorstufen des Faktors $X1 = d_{s,33}$ für die Datensätze D07 und D10



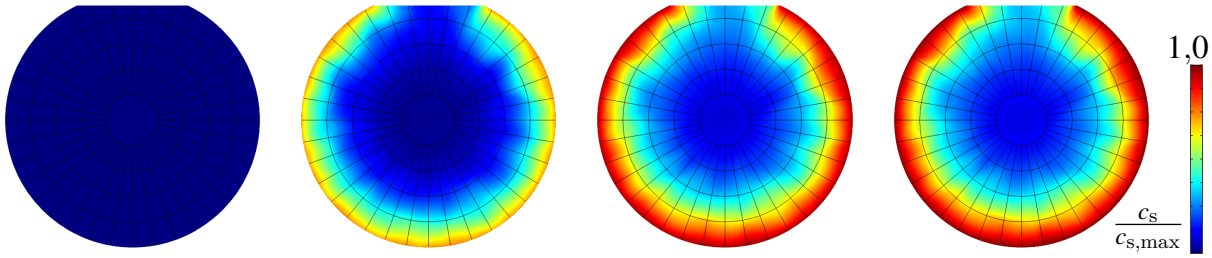
(a) Datensatz D09



(b) Datensatz D12

Abbildung A.45: Multipler Mittelwertvergleich zwischen den Faktorstufen des Faktors $X1 = d_{s,33}$ für die Datensätze D09 und D12

A.5 Weitere kristallographische Konfiguration



(a) $0\,\mathrm{mAh\,g^{-1}_{NMC}}$ **(b)** $64{,}3\,\mathrm{mAh\,g^{-1}_{NMC}}$ **(c)** $101{,}6\,\mathrm{mAh\,g^{-1}_{NMC}}$ **(d)** $106{,}9\,\mathrm{mAh\,g^{-1}_{NMC}}$

Abbildung A.46: Verteilung der normierten Lithiumkonzentration im Querschnitt eines Sekundärpartikels mit einer zufälligen kristallographischen Orientierungsverteilung der Primärpartikel zu unterschiedlichen Zeitpunkten und entsprechend genutzter spezifischer Kapazität bei einer Entladerate von 1,0 C, nach Wegener et al. [119]

Abbildungsverzeichnis

1.1 Entwicklung der globalen mittleren Oberflächentemperatur der Erde . . 2
1.2 Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten in NMC von der Lithiierung . 9
1.3 STEM Übersichtsaufnahmen an Querschnitten von Sekundärpartikeln aus verschieden dotierten Übergangsmetall-Schichtoxiden 11
1.4 SEM-Aufnahme an einem Querschnitt eines NMC Sekundärpartikels . 13
1.5 Mittels ASTAR ermittelte kristallographische Orientierungen 17
1.6 Ladungsverteilung eines radial und eines zufällig orientierten Partikels . 20

2.1 Mikrostruktur und Funktionsweise einer Lithium-Ionen-Batteriezelle . . 27
2.2 Die $R\bar{3}m$ Kristallstruktur am Beispiel des Übergangsmetall-Schichtoxids $LiCoO_2$, aus [112] 28
2.3 Informationen über die EBSD-Messmethode 30
2.4 Fundamentalzone der $R\bar{3}m$ in der AchseWinkel Repräsentation 32
2.5 Visualisierung verschiedener F-Verteilungen 39
2.6 Kumulierung des Alphafehlers 44
2.7 Diagramm zum paarweisen Vergleich von Faktorlevel-Mittelwerten . . . 46

3.1 SEM-Aufnahmen vom untersuchten NMC622 Pulver 49
3.2 Falschfarbendarstellung der kristallographischen Orientierungen für die Partikel P1 bis P5 52
3.3 Rekonstruktion der Körner des Sekundärpartikels P3 mittels MTEX . . 54
3.4 Gefittete Ellipsen und deren jeweilige lange Halbachse für das Partikel P3 56
3.5 Missorientierungswinkel an den Korngrenzen des Partikels P3 57
3.6 $[59°, 61°]$ und $[89°, 91°]$ Missorientierungen an den Korngrenzen des Partikels P3 57
3.7 Flussdiagramm zum statistischen Vergleich zweier Vektorfelder 62
3.8 Skizze zur Veranschaulichung der Winkel $\Delta\alpha°$ und $\Delta\alpha$ sowie der Termini *radiale* und *tangentiale Ausrichtung der a-b-Ebenen* 63
3.9 Statistiken morphologischer Charakteristika für das Partikel P3 65
3.10 Gefittete Ellipsen und Formfaktor F für die Körner des Partikels P3 . . 66
3.11 Aspektverhältnis für die gefitteten Ellipsen des Partikels P3 68
3.12 Lange Halbachsen und radiale Referenzrichtungen für die gefitteten Ellipsen des Partikels P3 mit einem Aspektverhältnis $> 1{,}5$ 70
3.13 Wahrscheinlichkeitsverteilungen für die radiale morphologische Ausrichtung der Partikel P1 bis P5 (Aspektverhältnis $> 1{,}5$) 71
3.14 Wahrscheinlichkeitsverteilungen für die radiale kristallographische Ausrichtung der Partikel P1 bis P5 73
3.15 Den Gaußverteilungen zugrunde liegende normalverteilte Prozesse . . . 76
3.16 Dem ersten Gaußpeak zugrunde liegende Messpunkte 77

3.17 Rekonstruierte Körner des Partikels P3 sowie jeweilige lange Halbachse und mittlere c-Achse . . . 78
3.18 Wahrscheinlichkeitsverteilungen für die Korrelation zwischen der langen Halbachse und mittleren c-Achse für die Partikel P1 bis P5 (Aspektverhältnis $> 1{,}5$) . . . 80
3.19 Gemäß den Peaks rotierte Einheitszellen des NMC622 Kristalls für das Partikel P3 . . . 83
3.20 Dem ersten und zweiten Gaußpeak zugrunde liegende Messpunkte sowie Korngrenzen mit einem Winkel von $90^\circ \pm 1^\circ$ . . . 85
3.21 Räumliche Verteilung der Korngrenzen, die den Peaks zugrunde liegen . 87

4.1 Geometrie des Simulationsmodells . . . 94
4.2 Lokale, kartesische Basisvektoren für vier kristallographischen Orientierungsverteilungen . . . 98
4.3 Arbeitsablauf zur Realisierung der verschiedenen kristallographischen Orientierungsverteilungen . . . 101
4.4 Skizze von der räumlichen Diskretisierung bei der FEM . . . 103
4.5 Querschnitte der Sekundärpartikel der Modelle M_{rand} und M_{rad} sowie lokale z-Achse . . . 109
4.6 Vordefinierte Netze mit den Größeneinstellungen R2, R5 und R8 . . . 111
4.7 Skalierung des Netzes R5 mit den Faktoren 1,0, 0,5 und 0,25 . . . 112
4.8 Adaptiv verfeinerte Netze A2, A5 und A8 . . . 113
4.9 Minimale Netzqualität in Abhängigkeit von der Anzahl der Netzelemente 116
4.10 Netzelemente mit einer Elementqualität $S < 0{,}3$ für die Netze R2, R5 und R8 . . . 118
4.11 Lithiierung in Abhängigkeit von der Anzahl der Netzelemente . . . 118
4.12 Simulationszeit in Abhängigkeit von der Anzahl der Netzelemente . . . 121
4.13 Anwendung des präferierten Netzes R5-S035 auf die Vorstudie 3 . . . 123
4.14 Darstellung der Datensätze D02, D05, D08 und D11 differenziert nach den Ausprägungen der unterschiedlichen Faktoren . . . 127
4.15 Säulendiagramme der Sensitivitätsindices für die Datensätze D05 und D11 . . . 131
4.16 Säulendiagramm ausgewählter Sensitivitätsindices für die Datensätze D01 bis D12 . . . 132
4.17 Multipler Mittelwertvergleich für die Datensätze D08 und D11 . . . 135
4.18 Multipler Mittelwertvergleich für die Datensätze D08 und D11 für den Faktor $X1 = d_{s,33}$ . . . 137
4.19 Entladekurven für unterschiedliche kristallographische Orientierungsverteilungen und verschiedene Entladeraten . . . 142
4.20 Lithiumkonzentration in Sekundärpartikeln unterschiedlicher kristallographischer Orientierungsverteilungen . . . 147
4.21 Lithiumkonzentration in Sekundärpartikeln EBSD-basierter Orientierungsverteilung zu unterschiedlichen Zeitpunkten . . . 148
4.22 Lithiumkonzentration in Sekundärpartikeln EBSD-basierter Orientierungsverteilung bei unterschiedlichen Entladeraten . . . 148

4.23 Mittels TXM gemessene Ladungsverteilung in zufällig und radial orientierten Partikeln . . . 150
4.24 Simulierte Lithiumkonzentration in Sekundärpartikeln zufälliger und EBSD-basierter Orientierungsverteilung . . . 151
4.25 Abhängigkeit der Partikelmorphologie von der Kalzinierungstemperatur bei NCTa90 . . . 153

A.1 Infinitesimale ringförmige Oberfläche einer Kugel . . . 165
A.2 Rekonstruktion der Körner des Sekundärpartikels P1 mittels MTEX . . 166
A.3 Rekonstruktion der Körner des Sekundärpartikels P2 mittels MTEX . . 167
A.4 Rekonstruktion der Körner des Sekundärpartikels P4 mittels MTEX . . 168
A.5 Rekonstruktion der Körner des Sekundärpartikels P5 mittels MTEX . . 169
A.6 Flächen für die Partikel P1, P2, P4 und P5 . . . 170
A.7 Umfänge für die Partikel P1, P2, P4 und P5 . . . 171
A.8 Längste Durchmesser für die Partikel P1, P2, P4 und P5 . . . 172
A.9 Kürzeste Durchmesser für die Partikel P1, P2, P4 und P5 . . . 173
A.10 Gefittete Ellipsen für die Partikel P1, P2, P4 und P5 . . . 174
A.11 Lange Halbachsen für die Partikel P1, P2, P4 und P5 . . . 175
A.12 Formfaktor und Aspektverhältnis für die Körner des Partikels P1 . . . 176
A.13 Formfaktor und Aspektverhältnis für die Körner des Partikels P2 . . . 177
A.14 Formfaktor und Aspektverhältnis für die Körner des Partikels P4 . . . 178
A.15 Formfaktor und Aspektverhältnis für die Körner des Partikels P5 . . . 179
A.16 Lange Halbachsen und radiale Referenzrichtungen für die gefitteten Ellipsen der Partikel P1, P2, P4 und P5 mit einem Aspektverhältnis $> 1{,}5$ 180
A.17 Wahrscheinlichkeitsverteilungen für die radiale morphologische Ausrichtung der Partikel P1 bis P5 (Aspektverhältnis $> 1{,}0$) . . . 181
A.18 Rekonstruierte Körner des Partikels P1 sowie jeweilige lange Halbachse und mittlere c-Achse . . . 182
A.19 Rekonstruierte Körner des Partikels P2 sowie jeweilige lange Halbachse und mittlere c-Achse . . . 182
A.20 Rekonstruierte Körner des Partikels P4 sowie jeweilige lange Halbachse und mittlere c-Achse . . . 183
A.21 Rekonstruierte Körner des Partikels P5 sowie jeweilige lange Halbachse und mittlere c-Achse . . . 183
A.22 Wahrscheinlichkeitsverteilungen für die Korrelation zwischen der langen Halbachse und mittleren c-Achse für die Partikel P1 bis P5 (Aspektverhältnis $> 1{,}0$) . . . 184
A.23 Wahrscheinlichkeitsverteilungen für die Korrelation zwischen der langen Halbachse und mittleren c-Achse für die Partikel P1 bis P5 (Aspektverhältnis $> 2{,}0$) . . . 185
A.24 Räumliche Verteilung des Missorientierungswinkels an den Korngrenzen für die Partikel P1, P2, P4 und P5 . . . 186
A.25 Statistische Verteilung des Missorientierungswinkels als Histogramm für die Partikel P1, P2, P4 und P5 . . . 187

A.26 [59°, 61°] Missorientierungen an den Korngrenzen der Partikel P1, P2, P4 und P5 . . . 188
A.27 [89°, 91°] Missorientierungen an den Korngrenzen der Partikel P1, P2, P4 und P5 . . . 189
A.28 Räumliche Verteilung der Korngrenzen im Intervall [59°, 61°] . . . 190
A.29 Räumliche Verteilung der Korngrenzen im Intervall [89°, 91°] . . . 191
A.30 Rotation der Einheitszelle gemäß den Werten in der Tabelle 3.8 für die Peaks im Intervall [59°, 61°] für die Partikel P1, P2, P4 und P5 . . . 192
A.31 Rotation der Einheitszelle gemäß den Werten in der Tabelle 3.8 für die Peaks im Intervall [89°, 91°] für die Partikel P1, P2, P3 und P5 . . . 193
A.32 Darstellung der Chargen C1, C2 und C2.2 . . . 196
A.33 Darstellung der Chargen C3, C4 und C5 . . . 197
A.34 Darstellung der Chargen C6, C7 und C8 . . . 198
A.35 Darstellung der Chargen C9 . . . 199
A.36 Simulierte Lithiumkonzentration für die Modelle M_{rand} und M_{rad} . . . 205
A.37 Darstellung der Datensätze D01, D04, D07 und D10 differenziert nach den Ausprägungen der unterschiedlichen Faktoren . . . 206
A.38 Darstellung der Datensätze D03, D06, D09 und D12 differenziert nach den Ausprägungen der unterschiedlichen Faktoren . . . 207
A.39 Multipler Mittelwertvergleich für die Datensätze D07 und D10 . . . 216
A.40 Multipler Mittelwertvergleich für die Datensätze D09 und D12 . . . 217
A.41 Multipler Mittelwertvergleich für die Datensätze D01 und D04 . . . 218
A.42 Multipler Mittelwertvergleich für die Datensätze D02 und D05 . . . 219
A.43 Multipler Mittelwertvergleich für die Datensätze D03 und D06 . . . 220
A.44 Multipler Mittelwertvergleich für die Datensätze D07 und D10 für den Faktor $X1 = d_{s,33}$ . . . 221
A.45 Multipler Mittelwertvergleich für die Datensätze D09 und D12 für den Faktor $X1 = d_{s,33}$ . . . 221
A.46 Lithiumkonzentration in Sekundärpartikeln EBSD-basierter Orientierungsverteilung zu unterschiedlichen Zeitpunkten . . . 222

Tabellenverzeichnis

2.1 Abschätzung der Parameter für die zweifaktorielle ANOVA 37
2.2 Tabelle für zweifaktorielle ANOVA 41

3.1 Chemische Zusammensetzung und Partikelgrößen des NMC622 Pulvers 48
3.2 Gitterparameter von NMC622 51
3.3 Auflösung und Bildbreite für die Messungen der fünf Partikel 51
3.4 Anzahl der Datenpunkte und Körner während der Rekonstruktion für die Partikel P1 bis P5 55
3.5 Quantile des Formfaktors und des Aspektverhältnisses für die Partikel P1 bis P5 65
3.6 Fit-Parameter der gaußförmigen kristallographischen Wahrscheinlichkeitsverteilungen für die Partikel P1 bis P5 74
3.7 Anzahl der Datenpunkte und die kumulierte Wahrscheinlichkeit für die Korrelation zwischen der langen Halbachse und der mittleren c-Achse für die Partikel P1 bis P5 79
3.8 Informationen über die Peaks in den Missorientierungsverteilungen an den Korngrenzen der Partikel P1 bis P5 82

4.1 Parameter des elektrochemischen Modells 96
4.2 Parametersätze für die Modelle M_{rand} und M_{rad} der Netzstudie 109
4.3 Größenparameter der FEM-Netz-Elemente für die vordefinierten Netze 110
4.4 Übersicht über die Erfüllung der Bewertungskriterien für die FEM-Netze 122
4.5 Parametersätze der unterschiedlichen Simulationschargen 124
4.6 Datensätze für die Sensitivitätsanalysen 125
4.7 Test auf Normalverteilung der Datensätze D01 bis D12 128
4.8 ANOVA Tabelle für den Datensatz D11 130
4.9 Spezifische Kapazitäten für unterschiedliche kristallographische Orientierungsverteilungen und Entladeraten 144

A.1 Minimal-, Maximal- und Peakwerte der morphologischen Charakteristika für die Partikel P1 bis P5 165
A.2 Parametersätze der Vorstudie 195
A.3 Statistiken der vordefinierten und adaptiv verfeinerten Netze für das Modell M_{rand} 201
A.4 Statistiken der skalierten Netze für das Modell M_{rand} 202
A.5 Statistiken der vordefinierten und adaptiv verfeinerten Netze für das Modell M_{rad} 203
A.6 Statistiken der skalierten Netze für das Modell M_{rad} 204
A.7 ANOVA Tabelle für den Datensatz D01 208
A.8 ANOVA Tabelle für den Datensatz D02 209
A.9 ANOVA Tabelle für den Datensatz D03 210

A.10 ANOVA Tabelle für den Datensatz D04 211
A.11 ANOVA Tabelle für den Datensatz D05 212
A.12 ANOVA Tabelle für den Datensatz D06 213
A.13 ANOVA Tabelle für den Datensatz D07 214
A.14 ANOVA Tabelle für den Datensatz D08 214
A.15 ANOVA Tabelle für den Datensatz D09 214
A.16 ANOVA Tabelle für den Datensatz D10 215
A.17 ANOVA Tabelle für den Datensatz D12 215

Literaturverzeichnis

[1] N. J. Leach, R. J. Millar, K. Haustein, S. Jenkins, E. Graham, and M. R. Allen. Current level and rate of warming determine emissions budgets under ambitious mitigation. *Nature Geoscience*, 11(8):574–579, 2018.

[2] K. Haustein, M. R. Allen, P. M. Forster, F. E. L. Otto, D. M. Mitchell, H. D. Matthews, and D. J. Frame. A real-time Global Warming Index. *Scientific Reports*, 7(1):15417, 2017.

[3] Allen, M.R., O.P. Dube, W. Solecki, F. Aragón-Durand, W. Cramer, S. Humphreys, M. Kainuma, J. Kala, N. Mahowald, Y. Mulugetta, R. Perez, M. Wairiu, and K. Zickfeld, 2018: Framing and Context. In: *Global Warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty* [Masson-Delmotte, V., P. Zhai, H.-O. Pörtner, D. Roberts, J. Skea, P.R. Shukla, A. Pirani, W. Moufouma-Okia, C. Péan, R. Pidcock, S. Connors, J.B.R. Matthews, Y. Chen, X. Zhou, M.I. Gomis, E. Lonnoy, T. Maycock, M. Tignor, and T. Waterfield (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA, pp. 49-92, doi:10.1017/9781009157940.003.

[4] C. P. Morice, J. J. Kennedy, N. A. Rayner, and P. D. Jones. Quantifying uncertainties in global and regional temperature change using an ensemble of observational estimates: The HadCRUT4 data set. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 117(D8), 2012.

[5] C. P. Morice, J. J. Kennedy, N. A. Rayner, J. P. Winn, E. Hogan, R. E. Killick, R. J. H. Dunn, T. J. Osborn, P. D. Jones, and I. R. Simpson. An Updated Assessment of Near-Surface Temperature Change From 1850: The HadCRUT5 Data Set. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 126(3):e2019JD032361, 2021.

[6] V. Eyring, S. Bony, G. A. Meehl, C. A. Senior, B. Stevens, R. J. Stouffer, and K. E. Taylor. Overview of the Coupled Model Intercomparison Project Phase 6 (CMIP6) experimental design and organization. *Geoscientific Model Development*, 9(5):1937–1958, 2016.

[7] Gillett, N.P.; Malinina, E.; Kaufman, D.; Neukom, R. (2021): Summary for Policymakers of the Working Group I Contribution to the IPCC Sixth Assessment Report - data for Figure SPM.1 (v20210809). NERC EDS Centre for Environmental Data Analysis, 09 August 2021. doi:10.5285/76cad0b4f6f141ada1c44a4ce9e7d4bd. `http://dx.doi.org/10.5285/76cad0b4f6f141ada1c44a4ce9e7d4bd`.

[8] IPCC, 2021: Summary for Policymakers. In: *Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Masson-Delmotte, V., P. Zhai, A. Pirani, S.L. Connors, C. Péan, S. Berger, N. Caud, Y. Chen, L. Goldfarb, M.I. Gomis, M. Huang, K. Leitzell, E. Lonnoy, J.B.R. Matthews, T.K. Maycock, T. Waterfield, O. Yelekçi, R. Yu, and B. Zhou (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, pp. 3–32, doi:10.1017/9781009157896.001.

[9] United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC). Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change. `https://unfccc.int/sites/default/files/resource/docs/cop3/l07a01.pdf`, 1997. Accessed: 2022-08-02.

[10] IPCC, 2014: *Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland, 151 pp.

[11] F. Joos and R. Spahni. Rates of change in natural and anthropogenic radiative forcing over the past 20,000 years. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(5):1425–1430, 2008.

[12] E. Dlugokencky and P. Tans. Trends in Atmospheric Carbon Dioxide, National Oceanic and Atmospheric Administration, Global Monitoring Laboratory (NOAA/GML). `http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/global.html`. Accessed 2022-03-06.

[13] Hoegh-Guldberg, O., D. Jacob, M. Taylor, M. Bindi, S. Brown, I. Camilloni, A. Diedhiou, R. Djalante, K.L. Ebi, F. Engelbrecht, J. Guiot, Y. Hijioka, S. Mehrotra, A. Payne, S.I. Seneviratne, A. Thomas, R. Warren, and G. Zhou, 2018: Impacts of 1.5°C Global Warming on Natural and Human Systems. In: *Global Warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change, sustainable development, and efforts to eradicate poverty* [Masson-Delmotte, V., P. Zhai, H.-O. Pörtner, D. Roberts, J. Skea, P.R. Shukla, A. Pirani, W. Moufouma-Okia, C. Péan, R. Pidcock, S. Connors, J.B.R. Matthews, Y. Chen, X. Zhou, M.I. Gomis, E. Lonnoy, T. Maycock, M. Tignor, and T. Waterfield (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA, pp. 175-312, doi:10.1017/9781009157940.005.

[14] IPCC. IPCC Factsheet: What is the IPCC? `https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/02/FS_what_ipcc.pdf`, 2013. Accessed: 2021-08-12.

[15] United Nations Framework Convention on Climate Change. Paris Agreement. `https://unfccc.int/sites/default/files/english_paris_agreement.pdf`, 2015. Accessed: 2022-08-02.

[16] Volkswagen AG. Electric offensive: Volkswagen is committed to battery electric vehicles. https://www.volkswagen-newsroom.com/en/electric-offensive-volkswagen-is-committed-to-battery-electric-vehicles-7225. Accessed: 2021-08-16.

[17] Volkswagen AG. Nachhaltigkeitsbericht 2020. https://www.volkswagenag.com/presence/nachhaltigkeit/documents/sustainability-report/2020/Nichtfinanzieller_Bericht_2020_d.pdf, 2021. Accessed: 2021-08-16.

[18] Volkswagen AG. Batterie und schnelles Laden – Schlüssel zum Erfolg. https://cw.volkswagenag.com/de/group/strategy/battery-charging.html. Accessed: 2021-08-16.

[19] T. E. Lipman and M. A. Delucchi. Expected Greenhouse Gas Emission Reductions by Battery, Fuel Cell, and Plug-In Hybrid Electric Vehicles. In G. Pistoia, editor, *Electric and Hybrid Vehicles*, pages 113–158, Amsterdam, 2010. Elsevier.

[20] T. R. Hawkins, B. Singh, G. Majeau-Bettez, and A. H. Strømman. Comparative Environmental Life Cycle Assessment of Conventional and Electric Vehicles. *Journal of Industrial Ecology*, 17(1):53–64, 2013.

[21] C. Germis. Volkswagen plant Batteriezellfabrik in Salzgitter. https://www.faz.net/aktuell/wirtschaft/unternehmen/elektroautos-volkswagen-plant-batteriezellfabrik-in-salzgitter-16185967.html, 2019. Accessed: 2021-08-16.

[22] mg/dpa afx. Pilotanlage im Werk Salzgitter – VW beginnt mit eigener Batteriezellenfertigung. https://www.manager-magazin.de/unternehmen/autoindustrie/volkswagen-ag-startet-in-salzgitter-mit-produktion-von-batteriezellen-a-1288170.html, 2019. Accessed: 2019-09-23.

[23] Volkswagen AG. Batteriezellfertigung: Pilotlinie gestartet. https://www.volkswagenag.com/de/news/stories/2019/09/battery-cell-assembly--pilot-line-started.html, 2019. Accessed: 2022-07-21.

[24] Volkswagen AG. Power Day: Volkswagen presents technology roadmap for batteries and charging up to 2030. https://www.volkswagen-newsroom.com/en/press-releases/power-day-volkswagen-presents-technology-roadmap-for-batteries-and-charging-up-to-2030-6891, 2021. Accessed: 2021-08-16.

[25] I. D. Raistrick, N. A. Godshall, and R. A. Huggins. Ternary compound electrode for lithium cells. Patent US 4 340 652 A, 1982.

[26] J. B. Goodenough. Evolution of Strategies for Modern Rechargeable Batteries. *Accounts of Chemical Research*, 46(5):1053–1061, 2013.

[27] J.-M. Tarascon and M. Armand. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 414:359–367, 2001.

[28] S.-T. Myung, F. Maglia, K.-J. Park, C. S. Yoon, P. Lamp, S.-J. Kim, and Y.-K. Sun. Nickel-Rich Layered Cathode Materials for Automotive Lithium-Ion Batteries: Achievements and Perspectives. *ACS Energy Lett.*, 2(1):196–223, 2017.

[29] NobelPrize.org, Nobel Media AB 2020. Press release: The Nobel Prize in Chemistry 2019. `https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2019/press-release`, 2019. Accessed: 2020-05-11.

[30] M. Li, J. Lu, Z. Chen, and K. Amine. 30 Years of Lithium-Ion Batteries. *Advanced Materials*, 30(33):1800561, 2018.

[31] G. E. Blomgren. The Development and Future of Lithium Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 164(1):A5019–A5025, 2016.

[32] M. S. Whittingham. Lithium Batteries and Cathode Materials. *Chemical Reviews*, 104(10):4271–4302, 2004.

[33] M. B. Armand. Intercalation Electrodes. In D. W. Murphy, J. Broadhead, and B. C. H. Steele, editors, *Materials for Advanced Batteries*, pages 145–161, Boston, MA, 1980. Springer US.

[34] M. S. Whittingham. Electrointercalation in transition-metal disulphides. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, pages 328–329, 1974.

[35] M. S. Whittingham and F. R. Gamble. The lithium intercalates of the transition metal dichalcogenides. *Materials Research Bulletin*, 10(5):363–371, 1975.

[36] M. S. Whittingham. Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry. *Science*, 192(4244):1126–1127, 1976.

[37] M. S. Whittingham. Chalcogenide battery. Patent US 4 009 052 A, 1977.

[38] N. A. Godshall, I. D. Raistrick, and R. A. Huggins. Thermodynamic investigations of ternary lithium-transition metal-oxygen cathode materials. *Materials Research Bulletin*, 15(5):561–570, 1980.

[39] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, and J. B. Goodenough. Li_xCoO_2 ($0 < x < -1$): A new cathode material for batteries of high energy density. *Materials Research Bulletin*, 15(6):783–789, 1980.

[40] J. B. Goodenough and K. Mizushima. Electrochemical cell with new fast ion conductors. Patent US 4 302 518 A, 1981.

[41] J. B. Goodenough and K. Mizushima. Fast ion conductors. Patent US 4 357 215 A, 1982.

[42] D. W. Murphy, F. J. Di Salvo, J. N. Carides, and J. V. Waszczak. Topochemical reactions of rutile related structures with lithium. *Materials Research Bulletin*, 13(12):1395–1402, 1978.

[43] M. Lazzari and B. Scrosati. A Cyclable Lithium Organic Electrolyte Cell Based on Two Intercalation Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 127(3):773–774, 1980.

[44] A. Yoshino, K. Sanechika, and T. Nakajima. Secondary battery. Patent US 4 668 595 A, 1987.

[45] U.-H. Kim, H.-H. Ryu, J.-H. Kim, R. Mücke, P. Kaghazchi, C. S. Yoon, and Y.-K. Sun. Microstructure-Controlled Ni-Rich Cathode Material by Microscale Compositional Partition for Next-Generation Electric Vehicles. *Advanced Energy Materials*, 9(15):1803902, 2019.

[46] G. G. Botte, V. R. Subramanian, and R. E. White. Mathematical modeling of secondary lithium batteries. *Electrochimica Acta*, 45(15):2595–2609, 2000.

[47] A. A. Franco. Multiscale modelling and numerical simulation of rechargeable lithium ion batteries: concepts, methods and challenges. *RSC Adv.*, 3:13027–13058, 2013.

[48] S. Abada, G. Marlair, A. Lecocq, M. Petit, V. Sauvant-Moynot, and F. Huet. Safety focused modeling of lithium-ion batteries: A review. *Journal of Power Sources*, 306:178–192, 2016.

[49] M. Doyle, T. F. Fuller, and J. Newman. Modeling of Galvanostatic Charge and Discharge of the Lithium/Polymer/Insertion Cell. *Journal of The Electrochemical Society*, 140(6):1526–1533, 1993.

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

[51] J. Newman and K. E. Thomas-Alyea. *Electrochemical Systems*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 3rd edition, 2004.

[52] M. Doyle, J. Newman, A. S. Gozdz, C. N. Schmutz, and J.-M. Tarascon. Comparison of Modeling Predictions with Experimental Data from Plastic Lithium Ion Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 143(6):1890–1903, 1996.

[53] T. Danner, M. Singh, S. Hein, J. Kaiser, H. Hahn, and A. Latz. Thick electrodes for Li-ion batteries: A model based analysis. *Journal of Power Sources*, 334:191–201, 2016.

[54] A. Latz and J. Zausch. Thermodynamic consistent transport theory of Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 196(6):3296–3302, 2011.

[55] A. Latz and J. Zausch. Multiscale modeling of lithium ion batteries: thermal aspects. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 6:987–1007, 2015.

[56] X. Wang, Y.-L. Ding, Y.-P. Deng, and Z. Chen. Ni-Rich/Co-Poor Layered Cathode for Automotive Li-Ion Batteries: Promises and Challenges. *Advanced Energy Materials*, 10(12):1903864, 2020.

[57] D. Andre, S.-J. Kim, P. Lamp, S. F. Lux, F. Maglia, O. Paschos, and B. Stiaszny. Future generations of cathode materials: an automotive industry perspective. *J. Mater. Chem. A*, 3:6709–6732, 2015.

[58] H.-J. Noh, S. Youn, C. S. Yoon, and Y.-K. Sun. Comparison of the structural and electrochemical properties of layered $Li[Ni_xCo_yMn_z]O_2$ (x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.85) cathode material for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 233:121–130, 2013.

[59] Y. Kim, W. M. Seong, and A. Manthiram. Cobalt-free, high-nickel layered oxide cathodes for lithium-ion batteries: Progress, challenges, and perspectives. *Energy Storage Materials*, 34:250–259, 2021.

[60] L. de Biasi, A. O. Kondrakov, H. Geßwein, T. Brezesinski, P. Hartmann, and J. Janek. Between Scylla and Charybdis: Balancing Among Structural Stability and Energy Density of Layered NCM Cathode Materials for Advanced Lithium-Ion Batteries. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(47):26163–26171, 2017.

[61] S. Watanabe, M. Kinoshita, T. Hosokawa, K. Morigaki, and K. Nakura. Capacity fade of $LiAl_yNi_{1-x-y}Co_xO_2$ cathode for lithium-ion batteries during accelerated calendar and cycle life tests (surface analysis of $LiAl_yNi_{1-x-y}Co_xO_2$ cathode after cycle tests in restricted depth of discharge ranges). *Journal of Power Sources*, 258:210–217, 2014.

[62] H.-R. Kim, S.-G. Woo, J.-H. Kim, W. Cho, and Y.-J. Kim. Capacity fading behavior of Ni-rich layered cathode materials in Li-ion full cells. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 782:168–173, 2016.

[63] H.-H. Ryu, K.-J. Park, C. S. Yoon, and Y.-K. Sun. Capacity Fading of Ni-Rich $Li[Ni_xCo_yMn_{1xy}]O_2$ ($0.6 \leq x \leq 0.95$) Cathodes for High-Energy-Density Lithium-Ion Batteries: Bulk or Surface Degradation? *Chemistry of Materials*, 30(3):1155–1163, 2018.

[64] U.-H. Kim, G.-T. Park, B.-K. Son, G. W. Nam, J. Liu, L.-Y. Kuo, P. Kaghazchi, C. S. Yoon, and Y.-K. Sun. Heuristic solution for achieving long-term cycle stability for Ni-rich layered cathodes at full depth of discharge. *Nature Energy*, 5(11):860–869, 2020.

[65] U.-H. Kim, D.-W. Jun, K.-J. Park, Q. Zhang, P. Kaghazchi, D. Aurbach, D. T. Major, G. Goobes, M. Dixit, N. Leifer, C. M. Wang, P. Yan, D. Ahn, K.-H. Kim, C. S. Yoon, and Y.-K. Sun. Pushing the limit of layered transition metal oxide cathodes for high-energy density rechargeable Li ion batteries. *Energy Environ. Sci.*, 11:1271–1279, 2018.

[66] G.-T. Park, H.-H. Ryu, N.-Y. Park, C. S. Yoon, and Y.-K. Sun. Tungsten doping for stabilization of $Li[Ni_{0.90}Co_{0.05}Mn_{0.05}]O_2$ cathode for Li-ion battery at high voltage. *Journal of Power Sources*, 442:227242, 2019.

[67] G.-T. Park, D. R. Yoon, U.-H. Kim, B. Namkoong, J. Lee, M. M. Wang, A. C. Lee, X. W. Gu, W. C. Chueh, C. S. Yoon, and Y.-K. Sun. Ultrafine-grained Ni-rich layered cathode for advanced Li-ion batteries. *Energy Environ. Sci.*, 14:6616–6626, 2021.

[68] K.-J. Park, H.-G. Jung, L.-Y. Kuo, P. Kaghazchi, C. S. Yoon, and Y.-K. Sun. Improved Cycling Stability of $Li[Ni_{0.90}Co_{0.05}Mn_{0.05}]O_2$ Through Microstructure Modification by Boron Doping for Li-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, 8(25):1801202, 2018.

[69] H.-H. Ryu, N.-Y. Park, J. H. Seo, Y.-S. Yu, M. Sharma, R. Mücke, P. Kaghazchi, C. S. Yoon, and Y.-K. Sun. A highly stabilized Ni-rich NCA cathode for high-energy lithium-ion batteries. *Materials Today*, 36:73–82, 2020.

[70] H.-H. Ryu, N.-Y. Park, D. R. Yoon, U.-H. Kim, C. S. Yoon, and Y.-K. Sun. New Class of Ni-Rich Cathode Materials $Li[Ni_xCo_yB_{1xy}]O_2$ for Next Lithium Batteries. *Advanced Energy Materials*, 10(25):2000495, 2020.

[71] B.-B. Lim, S.-T. Myung, C. S. Yoon, and Y.-K. Sun. Comparative Study of Ni-Rich Layered Cathodes for Rechargeable Lithium Batteries: $Li[Ni_{0.85}Co_{0.11}Al_{0.04}]O_2$ and $Li[Ni_{0.84}Co_{0.06}Mn_{0.09}Al_{0.01}]O_2$ with Two-Step Full Concentration Gradients. *ACS Energy Letters*, 1(1):283–289, 2016.

[72] Y.-K. Sun, Z. Chen, H.-J. Noh, D.-J. Lee, H.-G. Jung, Y. Ren, S. Wang, C. S. Yoon, S.-T. Myung, and K. Amine. Nanostructured high-energy cathode materials for advanced lithium batteries. *Nature Materials*, 11(11):942–947, 2012.

[73] C. S. Yoon, K.-J. Park, U.-H. Kim, K. H. Kang, H.-H. Ryu, and Y.-K. Sun. High-Energy Ni-Rich $Li[Ni_xCo_yMn_{1xy}]O_2$ Cathodes via Compositional Partitioning for Next-Generation Electric Vehicles. *Chemistry of Materials*, 29(24):10436–10445, 2017.

[74] P. Yan, J. Zheng, J. Liu, B. Wang, X. Cheng, Y. Zhang, X. Sun, C. Wang, and J.-G. Zhang. Tailoring grain boundary structures and chemistry of Ni-rich layered cathodes for enhanced cycle stability of lithium-ion batteries. *Nature Energy*, 3(7):600–605, 2018.

[75] F. Xin, H. Zhou, Y. Zong, M. Zuba, Y. Chen, N. A. Chernova, J. Bai, B. Pei, A. Goel, J. Rana, F. Wang, K. An, L. F. J. Piper, G. Zhou, and M. S. Whittingham. What is the Role of Nb in Nickel-Rich Layered Oxide Cathodes for Lithium-Ion Batteries? *ACS Energy Letters*, 6(4):1377–1382, 2021.

[76] Z. Xu, Z. Jiang, C. Kuai, R. Xu, C. Qin, Y. Zhang, M. M. Rahman, C. Wei, D. Nordlund, C.-J. Sun, X. Xiao, X.-W. Du, K. Zhao, P. Yan, Y. Liu, and

F. Lin. Charge distribution guided by grain crystallographic orientations in polycrystalline battery materials. *Nature Communications*, 11(1):83, 2020.

[77] Thermo Fisher Scientific Inc. Apreo 2 SEM. `https://www.thermofisher.com/de/de/home/electron-microscopy/products/scanning-electron-microscopes/apreo-sem.html#documents`. Accessed: 2022-03-04.

[78] Thermo Fisher Scientific Inc. Verios 5 XHR SEM. `https://www.thermofisher.com/de/de/home/electron-microscopy/products/scanning-electron-microscopes/verios-xhr-sem.html`. Accessed: 2022-03-04.

[79] M. Schaffer, B. Schaffer, and Q. Ramasse. Sample preparation for atomic-resolution STEM at low voltages by FIB. *Ultramicroscopy*, 114:62–71, 2012.

[80] Thermo Fisher Scientific Inc. Themis ETEM. `https://www.thermofisher.com/de/de/home/electron-microscopy/products/transmission-electron-microscopes/themis-etem.html`. Accessed: 2022-03-04.

[81] X. Xu, H. Huo, J. Jian, L. Wang, H. Zhu, S. Xu, X. He, G. Yin, C. Du, and X. Sun. Radially Oriented Single-Crystal Primary Nanosheets Enable Ultrahigh Rate and Cycling Properties of $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ Cathode Material for Lithium-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, 9(15):1803963, 2019.

[82] B. Xiao, K. Wang, G.-L. Xu, J. Song, Z. Chen, K. Amine, D. Reed, M. Sui, V. Sprenkle, Y. Ren, P. Yan, and X. Li. Revealing the Atomic Origin of Heterogeneous Li-Ion Diffusion by Probing Na. *Advanced Materials*, 31(29):1805889, 2019.

[83] F. Fu, G.-L. Xu, Q. Wang, Y.-P. Deng, X. Li, J.-T. Li, L. Huang, and S.-G. Sun. Synthesis of single crystalline hexagonal nanobricks of $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ with high percentage of exposed {010} active facets as high rate performance cathode material for lithium-ion battery. *J. Mater. Chem. A*, 1:3860–3864, 2013.

[84] D. Luo, G. Li, C. Fu, J. Zheng, J. Fan, Q. Li, and L. Li. $LiMO_2$ (M = Mn, Co, Ni) hexagonal sheets with (101) facets for ultrafast charging-discharging lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 276:238–246, 2015.

[85] N. Balke, S. Jesse, A. N. Morozovska, E. Eliseev, D. W. Chung, Y. Kim, L. Adamczyk, R. E. García, N. Dudney, and S. V. Kalinin. Nanoscale mapping of ion diffusion in a lithium-ion battery cathode. *Nature Nanotechnology*, 5(10):749–754, 2010.

[86] E.-J. Lee, Z. Chen, H.-J. Noh, S. C. Nam, S. Kang, D. H. Kim, K. Amine, and Y.-K. Sun. Development of Microstrain in Aged Lithium Transition Metal Oxides. *Nano Letters*, 14(8):4873–4880, 2014.

[87] J. R. Wilson, J. S. Cronin, S. A. Barnett, and S. J. Harris. Measurement of three-dimensional microstructure in a $LiCoO_2$ positive electrode. *Journal of Power Sources*, 196(7):3443–3447, 2011.

[88] J. Li, A. R. Cameron, H. Li, S. Glazier, D. Xiong, M. Chatzidakis, J. Allen, G. A. Botton, and J. R. Dahn. Comparison of Single Crystal and Polycrystalline $LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$ Positive Electrode Materials for High Voltage Li-Ion Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 164(7):A1534–A1544, 2017.

[89] D. Zeibig, T. Bernthaler, G. Schneider, and S. Freitag. Visualization of Crystal Orientation and the Granulate Sub-Grain Size in Lithium Ion Batteries by Means of EBSD and Correlative Microscopy. *Microscopy and Microanalysis*, 24(S1):1512–1513, 2018.

[90] G. Qian, Y. Zhang, L. Li, R. Zhang, J. Xu, Z. Cheng, S. Xie, H. Wang, Q. Rao, Y. He, Y. Shen, L. Chen, M. Tang, and Z.-F. Ma. Single-crystal nickel-rich layered-oxide battery cathode materials: synthesis, electrochemistry, and intragranular fracture. *Energy Storage Materials*, 27:140–149, 2020.

[91] C.-H. Jung, D.-H. Kim, D. Eum, K.-H. Kim, J. Choi, J. Lee, H.-H. Kim, K. Kang, and S.-H. Hong. New Insight into Microstructure Engineering of Ni-Rich Layered Oxide Cathode for High Performance Lithium Ion Batteries. *Advanced Functional Materials*, 31(18):2010095, 2021.

[92] M. A. Cabanero, N. Boaretto, M. Röder, J. Müller, J. Kallo, and A. Latz. Direct Determination of Diffusion Coefficients in Commercial Li-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 165(5):A847–A855, 2018.

[93] K. Tang, X. Yu, J. Sun, H. Li, and X. Huang. Kinetic analysis on $LiFePO_4$ thin films by CV, GITT, and EIS. *Electrochimica Acta*, 56(13):4869–4875, 2011.

[94] D. W. Dees, D. P. Abraham, W. Lu, K. G. Gallagher, M. Bettge, and A. N. Jansen. Electrochemical Modeling and Performance of a Lithium- and Manganese-Rich Layered Transition-Metal Oxide Positive Electrode. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(4):A559–A572, 2015.

[95] J. Liu, R. Jiang, X. Wang, T. Huang, and A. Yu. The defect chemistry of $LiFePO_4$ prepared by hydrothermal method at different pH values. *Journal of Power Sources*, 194(1):536–540, 2009.

[96] S. H. Ye, J. K. Bo, C. Z. Li, J. S. Cao, Q. L. Sun, and Y. L. Wang. Improvement of the high-rate discharge capability of phosphate-doped spinel $LiMn_2O_4$ by a hydrothermal method. *Electrochimica Acta*, 55(8):2972–2977, 2010.

[97] K. M. Shaju, G. V. Subba Rao, and B. V. R. Chowdari. Influence of Li-Ion Kinetics in the Cathodic Performance of Layered $Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O_2$. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(9):A1324, 2004.

[98] D. W. Dees, S. Kawauchi, D. P. Abraham, and J. Prakash. Analysis of the Galvanostatic Intermittent Titration Technique (GITT) as applied to a lithium-ion porous electrode. *Journal of Power Sources*, 189(1):263–268, 2009.

[99] E. Markevich, M. D. Levi, and D. Aurbach. Comparison between potentiostatic and galvanostatic intermittent titration techniques for determination of chemical diffusion coefficients in ion-insertion electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 580(2):231–237, 2005.

[100] J. Xie, N. Imanishi, T. Zhang, A. Hirano, Y. Takeda, and O. Yamamoto. Li-ion diffusion kinetics in $LiFePO_4$ thin film prepared by radio frequency magnetron sputtering. *Electrochimica Acta*, 54(20):4631–4637, 2009.

[101] N. Meethong, Y.-H. Kao, W. C. Carter, and Y.-M. Chiang. Comparative Study of Lithium Transport Kinetics in Olivine Cathodes for Li-ion Batteries. *Chem. Mater.*, 22(3):1088–1097, 2010.

[102] Y.-I. Jang, B. J. Neudecker, and N. J. Dudney. Lithium Diffusion in Li_xCoO_2 ($0.45 < x < 0.7$) Intercalation Cathodes. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 4(6):A74, 2001.

[103] H. Liu, C. Li, H. P. Zhang, L. J. Fu, Y. P. Wu, and H. Q. Wu. Kinetic study on $LiFePO_4$/C nanocomposites synthesized by solid state technique. *Journal of Power Sources*, 159(1):717–720, 2006.

[104] W. H. Kan, B. Deng, Y. Xu, A. K. Shukla, T. Bo, S. Zhang, J. Liu, P. Pianetta, B.-T. Wang, Y. Liu, and G. Chen. Understanding the Effect of Local Short-Range Ordering on Lithium Diffusion in $Li_{1.3}Nb_{0.3}Mn_{0.4}O_2$ Single-Crystal Cathode. *Chem*, 4(9):2108–2123, 2018.

[105] C. Tian, Y. Xu, D. Nordlund, F. Lin, J. Liu, Z. Sun, Y. Liu, and M. Doeff. Charge Heterogeneity and Surface Chemistry in Polycrystalline Cathode Materials. *Joule*, 2(3):464–477, 2018.

[106] W. E. Gent, Y. Li, S. Ahn, J. Lim, Y. Liu, A. M. Wise, C. B. Gopal, D. N. Mueller, R. Davis, J. N. Weker, J.-H. Park, S.-K. Doo, and W. C. Chueh. Persistent State-of-Charge Heterogeneity in Relaxed, Partially Charged $Li_{1x}Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ Secondary Particles. *Advanced Materials*, 28(31):6631–6638, 2016.

[107] L. Nowack, D. Grolimund, V. Samson, F. Marone, and V. Wood. Rapid Mapping of Lithiation Dynamics in Transition Metal Oxide Particles with Operando X-ray Absorption Spectroscopy. *Scientific Reports*, 6(1):21479, 2016.

[108] C. Julien, A. Mauger, A. Vijh, and K. Zaghib. *Lithium Batteries*. Springer International Publishing Switzerland, Cham, Heidelberg, New York, Dordrecht, London, 2016.

[109] J. B. Goodenough and Y. Kim. Challenges for Rechargeable Li Batteries. *Chemistry of Materials*, 22(3):587–603, 2010.

[110] M. Yoshino, R. J. Brodd, and A. Kozawa, editors. *Lithium-Ion Batteries*. Springer Science+Business Media, LLC, New York, NY, 2009.

[111] A. Latz, J. Zausch, and O. Iliev. Modeling of Species and Charge Transport in Li-Ion Batteries Based on Non-equilibrium Thermodynamics. In I. Dimov, S. Dimova, and N. Kolkovska, editors, *Numerical Methods and Applications*, pages 329–337, Berlin, Heidelberg, 2011. Springer.

[112] A. Van der Ven, M. K. Aydinol, G. Ceder, G. Kresse, and J. Hafner. First-principles investigation of phase stability in Li_xCoO_2. *Phys. Rev. B*, 58:2975–2987, 1998.

[113] A. J. Schwartz, M. Kumar, B. L. Adams, and D. P. Field, editors. *Electron Backscatter Diffraction in Materials Science*. Springer Science+Business Media, LLC, New York, NY, 2nd edition, 2009.

[114] A. Morawiec. *Orientations and Rotations*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2004.

[115] H.-J. Bunge. *Texture Analysis in Materials Science*. Cuvillier Verlag, Göttingen, 1993.

[116] S. Nishikawa and S. Kikuchi. The Diffraction of Cathode Rays by Calcite. *Proceedings of the Imperial Academy*, 4(8):475–477, 1928.

[117] S. Nishikawa and S. Kikuchi. Diffraction of Cathode Rays by Calcite. *Nature*, 122(3080):726–726, 1928.

[118] T. Maitland and S. Sitzman. Backscattering Detector and EBSD in Nanomaterials Characterization. In W. Zhou and Z. L. Wang, editors, *Scanning Microscopy for Nanotechnology*, pages 41–75, New York, NY, 2007. Springer.

[119] J. Wegener, L. C. X. Ho, V. Glavas, J. E. Mueller, S. Höhn, A. Clausner, and A. Latz. Direct measurement of gaussian distributed radial crystallographic orientations of polycrystalline, layered-oxide secondary particles and their impact on materials utilization in battery cathodes. *Energy Storage Materials*, 45:399–411, 2022.

[120] M. Humbert, N. Gey, J. Muller, and C. Esling. Determination of a Mean Orientation from a Cloud of Orientations. Application to Electron Back-Scattering Pattern Measurements. *Journal of Applied Crystallography*, 29(6):662–666, 1996.

[121] A. Saltelli and I. M. Sobol. About the use of rank transformation in sensitivity analysis of model output. *Reliability Engineering & System Safety*, 50(3):225–239, 1995.

[122] U. Reuter and M. Liebscher. Global sensitivity analysis in view of nonlinear structural behavior. *LS-DYNA Anwenderforum*. `https://www.dynamore.de/de/download/papers/forum08/dokumente/F-I-02.pdf`, 2008. Accessed: 2022-08-06.

[123] J. Norton. An introduction to sensitivity assessment of simulation models. *Environmental Modelling & Software*, 69:166–174, 2015.

[124] R. I. Cukier, C. M. Fortuin, K. E. Shuler, A. G. Petschek, and J. H. Schaibly. Study of the sensitivity of coupled reaction systems to uncertainties in rate coefficients. I Theory. *The Journal of Chemical Physics*, 59(8):3873–3878, 1973.

[125] J. H. Schaibly and K. E. Shuler. Study of the sensitivity of coupled reaction systems to uncertainties in rate coefficients. II Applications. *The Journal of Chemical Physics*, 59(8):3879–3888, 1973.

[126] R. I. Cukier, H. B. Levine, and K. E. Shuler. Nonlinear sensitivity analysis of multiparameter model systems. *Journal of Computational Physics*, 26(1):1–42, 1978.

[127] I. M. Sobol. Sensitivity Estimates for Nonlinear Mathematical Models [in Russian]. *Matematicheskoe Modelirovanie*, 2(1):112–118, 1990.

[128] I. M. Sobol. Sensitivity Estimates for Nonlinear Mathematical Models [in English]. *Mathematical Modelling and Computational Experiments*, 1(4):407–414, 1993.

[129] R.A. Fisher. *Statistical Methods for Research Workers*. Oliver and Boyd, Edinburgh, London, 5th edition, 1934.

[130] I. M. Sobol. Multidimensional Quadrature Formulas and Haar Functions [in Russian]. *Nauka*, 1969.

[131] G. E. B. Archer, A. Saltelli, and I. M. Sobol. Sensitivity measures, anova-like techniques and the use of bootstrap. *Journal of Statistical Computation and Simulation*, 58(2):99–120, 1997.

[132] I. M. Sobol. Global sensitivity indices for nonlinear mathematical models and their Monte Carlo estimates. *Mathematics and Computers in Simulation*, 55(1):271–280, 2001.

[133] A. Saltelli, M. Ratto, T. Andres, F. Campolongo, J. Cariboni, D. Gatelli, M. Saisana, and S. Tarantola. Variance-Based Methods. In *Global Sensitivity Analysis. The Primer*, pages 155–182, Chichester, West Sussex, 2007. John Wiley & Sons, Ltd.

[134] N. Lin, X. Xie, R. Schenkendorf, and U. Krewer. Efficient Global Sensitivity Analysis of 3D Multiphysics Model for Li-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 165(7):A1169–A1183, 2018.

[135] O. J. Dunn and V. A. Clark. *Applied Statistics: Analysis of Variance and Regression*. John Wiley & Sons, Inc., New York, Chichester, Brisbane, Toronto, 1974.

[136] T. W. Anderson and D. A. Darling. Asymptotic Theory of Certain "Goodness of Fit" Criteria Based on Stochastic Processes. *The Annals of Mathematical Statistics*, 23(2):193–212, 1952.

[137] T. W. Anderson and D. A. Darling. A Test of Goodness of Fit. *Journal of the American Statistical Association*, 49(268):765–769, 1954.

[138] M. J. Blanca, R. Alarcón, J. Arnau, R. Bono, and R. Bendayan. Non-normal data: Is ANOVA still a valid option? *Psicothema*, 29:552–557, 2017.

[139] S. M. Fitzgerald and S. Flinn. Evaluating Research Studies Using the Analysis of Variance (ANOVA): Issues and Interpretations. *Journal of Hand Therapy*, 13(1):56–60, 2000.

[140] S. Lee and D. K. Lee. What is the proper way to apply the multiple comparison test? *Korean journal of anesthesiology*, 71(30157585):353–360, 2018.

[141] M. H. Kutner, C. J. Nachtsheim, J. Neter, and W. Li. *Applied Linear Statistical Models*. McGraw-Hill/Irwin, New York, NY, 5th edition, 2005.

[142] W. Hauffe. Device for preparing the substance samples for investigation. Patent DD 139 670 A3, 1977.

[143] P. Yue, Z. Wang, H. Guo, F. Wu, Z. He, and X. Li. Effect of synthesis routes on the electrochemical performance of $Li[Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}]O_2$ for lithium ion batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 16(12):3849–3854, 2012.

[144] R. Hielscher and H. Schaeben. A novel pole figure inversion method: specification of the MTEX algorithm. *Journal of Applied Crystallography*, 41(6):1024–1037, 2008.

[145] F. Bachmann, R. Hielscher, and H. Schaeben. Texture Analysis with MTEX – Free and Open Source Software Toolbox. *Solid State Phenomena*, 160:63–68, 2010.

[146] F. Bachmann, R. Hielscher, and H. Schaeben. Grain detection from 2d and 3d EBSD data—Specification of the MTEX algorithm. *Ultramicroscopy*, 111(12):1720–1733, 2011.

[147] A. Biswas, M. R. G. Prasad, N. Vajragupta, A. Kostka, T. Niendorf, and A. Hartmaier. Effect of Grain Statistics on Micromechanical Modeling: The Example of Additively Manufactured Materials Examined by Electron Backscatter Diffraction. *Advanced Engineering Materials*, 22(5):1901416, 2020.

[148] J. Grasserbauer, I. Weißensteiner, G. Falkinger, S. Mitsche, P. J. Uggowitzer, and S. Pogatscher. Evolution of Microstructure and Texture in Laboratory- and Industrial-Scaled Production of Automotive Al-Sheets. *Materials*, 13(2):469, 2020.

[149] R. Hielscher, C. B. Silbermann, E. Schmidl, and Joern Ihlemann. Denoising of crystal orientation maps. *Journal of Applied Crystallography*, 52(5):984–996, 2019.

[150] K. F. Mulchrone and K. R. Choudhury. Fitting an ellipse to an arbitrary shape: implications for strain analysis. *Journal of Structural Geology*, 26(1):143–153, 2004.

[151] L. C. X. Ho. Untersuchung der Sub-Mikrostruktur von NMC und deren Einfluss auf das elektrochemische Verhalten einer Lithium-Ionen-Batteriezelle. Hochschule Hannover, Hannover, 2020.

[152] E. Cho, S.-W. Seo, and K. Min. Theoretical Prediction of Surface Stability and Morphology of $LiNiO_2$ Cathode for Li Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9(38):33257–33266, 2017.

[153] D. Kramer and G. Ceder. Tailoring the Morphology of $LiCoO_2$: A First Principles Study. *Chem. Mater.*, 21(16):3799–3809, 2009.

[154] S. Li, Z. Yao, J. Zheng, M. Fu, J. Cen, S. Hwang, H. Jin, A. Orlov, L. Gu, S. Wang, Z. Chen, and D. Su. Direct Observation of Defect-Aided Structural Evolution in a Nickel-Rich Layered Cathode. *Angewandte Chemie International Edition*, 59(49):22092–22099, 2020.

[155] Y. Jiang, P. Yan, M. Yu, J. Li, H. Jiao, B. Zhou, and M. Sui. Atomistic mechanism of cracking degradation at twin boundary of $LiCoO_2$. *Nano Energy*, 78:105364, 2020.

[156] H. Moriwake, A. Kuwabara, C. A. J. Fisher, R. Huang, T. Hitosugi, Y. H. Ikuhara, H. Oki, and Y. Ikuhara. First-Principles Calculations of Lithium-Ion Migration at a Coherent Grain Boundary in a Cathode Material, $LiCoO_2$. *Advanced Materials*, 25(4):618–622, 2013.

[157] H. Katsui and T. Goto. Epitaxial growth of (104)- and (018)-oriented $LiCoO_2$ films on MgO single crystals prepared by chemical vapor deposition. *Surface and Coatings Technology*, 218:57–61, 2013.

[158] J. Newman and W. Tiedemann. Porous-electrode theory with battery applications. *AIChE Journal*, 21(1):25–41, 1975.

[159] F. Monsees. 3D Elektrochemische Simulation von Kathodenaktivmaterial im Hinblick auf anisotrope Primärpartikel und deren Verteilung in den Sekundärpartikeln. Technischen Universität Braunschweig, Braunschweig, 2019.

[160] D. Djian, F. Alloin, S. Martinet, and H. Lignier. Macroporous poly(vinylidene fluoride) membrane as a separator for lithium-ion batteries with high charge rate capacity. *Journal of Power Sources*, 187(2):575–580, 2009.

[161] L. O. Valøen and J. N. Reimers. Transport Properties of $LiPF_6$-Based Li-Ion Battery Electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(5):A882–A891, 2005.

[162] S.-H. Kang, J. Kim, M. E. Stoll, D. Abraham, Y. K. Sun, and K. Amine. Layered $Li(Ni_{0.5-x}Mn_{0.5-x}M'_{2x})O2$ ($M' = Co$, Al, Ti; $x = 0$, 0.025) cathode materials for Li-ion rechargeable batteries. *Journal of Power Sources*, 112(1):41–48, 2002.

[163] S. G. Meibuhr. Electrode Studies in Nonaqueous Electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*, 117(1):56, 1970.

[164] D. Braess. *Finite Elemente*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2007.

[165] L. C. Evans. *Partial Differential Equations*. American Mathematical Society, Providence, Rhode Island, 2nd edition, 2010.

[166] A. Meister. *Numerik linearer Gleichungssysteme*. Springer Spektrum, Wiesbaden, 5th edition, 2015.

[167] COMSOL. The Finite Element Method (FEM). `https://www.comsol.de/multiphysics/finite-element-method`, 2016. Accessed: 2022-08-05.

[168] COMSOL Multiphysics® v. 5.5. www.comsol.com. COMSOL AB, Stockholm, Sweden.

[169] P. Deuflhard. *Newton Methods for Nonlinear Problems*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2011.

[170] COMSOL. *COMSOL Multiphysics Reference Manual v. 5.5*. COMSOL AB, Stockholm, Sweden, 2019.

[171] U. Kuckartz, S. Rädiker, T. Ebert, and J. Schehl. *Statistik*. VS Verlag für Sozialwissenschaften, Wiesbaden, 2010.

[172] B. Rasch, M. Friese, W. Hofmann, and E. Naumann. *Quantitative Methoden*. Springer Medizin Verlag, Heidelberg, 2nd edition, 2006.

Rechtshinweis

Teile dieser Dissertation wurden bereits in folgendem Fachartikel veröffentlicht:

J. Wegener, L. C. X. Ho, V. Glavas, J. E. Mueller, S. Höhn, A. Clausner, and A. Latz. Direct measurement of gaussian distributed radial crystallographic orientations of polycrystalline, layered-oxide secondary particles and their impact on materials utilization in battery cathodes. *Energy Storage Materials*, 45:399-411, 2022.

https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.11.025
© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.
Reuse according author rights is permitted by Elsevier B.V.

Supplementary Data S1
Published under the Creative Commons Attribution 4.0 International license (CC BY 4.0), https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/