Abschlussbericht des Vorhabens
„FB2-TheoDat – Methodenplattform Theorie und Daten“ im Kompetenzcluster FestBatt (03XP0435A)

– Zusammenfassung der Arbeiten für die technische Informationsbibliothek –

Kurzbezeichnung des Vorhabens FB2-TheoDat – Methodenplattform Theorie und Daten	
Zuwendungsempfänger: Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt am Helmholtz Institut Ulm Helmholtzstraße 11 89081 Ulm	**Förderkennzeichen** 03XP0435A
Projektleiter Prof. Dr Arnulf Latz Email: arnulf.latz@dlr.de Dr. Timo Danner Email: timo.danner@dlr.de Tel: +49 (0)711 6862 8218	**Berichtszeitraum** 01.11.2021-28.02.2025

1. Aufgabenstellung

In der 2. Phase des Kompetenzclusters FestBatt ist das DLR Koordinator der Theorie- und Datenplattform und des gleichnamigen Projektes. In dieser Rolle verfolgte das DLR inhaltlich verschiedene Aspekte. Das DLR trägt dadurch in der Methodenplattform Theorie und Daten zur *Erreichung folgender Ziele* bei:

I) Die simulationsgestützte **Entwicklung von Zellkonzepten,** als zentrales Motiv der Theorie- und Datenplattform. Dazu zählen ausgewählte Materialkombinationen sulfidischer und oxidischer Systeme, sowie hybrider Konzepte.

II) Die **Entwicklung von Separatorschichten** wird durch die Entwicklung von Simulationsmodellen für die Auswirkungen von Kontaktphänomenen zwischen unterschiedlichen Materialien (Schutzschichten) unterstützt.

III) Für **SE/CAM Kompositelektroden** werden Transport- und Reaktionsmodelle entwickelt, die es erlauben, den Einfluss der Mikrostruktur auf die Funktion zu studieren und zu optimieren.
IV) Durch Simulation von Degradationsphänomenen während des Betriebs wird die Zyklenstabilität optimiert.
V) **Systematische Zelltests** werden durch Simulationsstudien der Leistungsdichte begleitet.

2. **Voraussetzungen**, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde,

Das Deutsche Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR), mit der Abteilung Computergestützte Elektrochemie (CEC) am Institut für Technische Thermodynamik (TT) in Stuttgart, arbeitet sein einigen Jahre intensiv an Forschungsthemen rund um Energieforschung, insbesondere auf dem Gebiet (der elektrochemischen) Energiespeicherung. Zudem ist das DLR assoziierter Partner am Helmholtz-Institut Ulm (HIU). Die Abteilung CEC entwickelt Theorie und Modelle für die Simulation von Batterien und Batteriematerialien und verfügte daher bereits zu Projektbeginn über signifikante Erfahrung im Bereich der Modellierung und Simulation elektrochemischer Prozesse in Festkörperbatterien. Zudem stand ein High-Performance Cluster (JUSTUS2) an der Universität Ulm zur Verfügung.

3. **Planung und Ablauf** des Vorhabens,

Das Projekt FB2-TheoDat hatte eine geplante Projektlaufzeit von November 2021 bis Oktober 2024. Dieser Zeitraum wurde kostenneutral um 4 Monate verlängert, um begonnene Arbeiten abzuschließen. Abschluss des Projekts war daher im Februar 2025.

4. **Wissenschaftlicher und technischer Stand**

In den letzten Jahren wurden strukturaufgelöste Simulationstechniken für Festkörperbatterien entwickelt [1–3], welche den Einfluss der Struktur auf die Leistung der Batterie wiedergeben können [4]. Insbesondere wurden dabei zunehmend mechanische Effekte [5] und Korngrenzen-Effekte [6] in die Simulationstools aufgenommen.

Auf dieser Basis konnten Studien zur Optimierung der Kathodenstrukturen [4] abgeleitet werden und insbesondere auch Strukturierungskonzepte untersucht [7].

Gleichzeitig wurden im Materialbereich signifikante Fortschritte erzielt. Neue Materialien ermöglichen Durchbrüche in der Leistungsfähigkeit der Zellen. Hierfür sind aber auch neue Material- und Zellmodelle notwendig um die Optimierung der Zelleigenschaften zu unterstützen. Hier wurden insbesondere für Polymerelektrolyte [8] und hybride Elektrolytsysteme [9] Fortschritte erzielt.

Ein weiterer Aspekt, der zunehmend an Bedeutung gewinnt ist eine Beschreibung von Degradationseffekten [10]. Bisher wurde dabei hauptsächlich auf Untersuchungen der Anode verwendet. Degradation an der Kathode, insbesondre chemische bzw. elektrochemische Degradationsmechanismen wurden während der Projektlaufzeit entwickelt und erlauben die schrittweise auch den Beitrag unterschiedlicher Mechanismen zu entschlüsseln [11].

Die im Projekt durchgeführten Arbeiten erweitern daher signifikant den aktuellen Stand der Wissenschaft und Technik und geben ein besseres Verständnis der relevanten Mikrostrukturparameter und Mechanismen.

5. **Zusammenarbeit** mit anderen Stellen

Das Projekt war Teil des Kompetenzclusters für Festkörperbatterien - FestBatt. In den verschiedenen Plattformen wurden unterschiedliche Festkörperbatterien und deren Integration in Produktionsprozesse untersucht. Die Theorie- und Datenplattform wurde als Querschnittsplattform konzipiert und kam dieser Rolle durch intensiven Austausch mit einer großen Zahl an Partnern im Cluster nach.

Innerhalb der Plattform wurden gemeinsam verschiedene theoretische Methoden entwickelt. Dabei gab es insbesondere Austausch zwischen den Gruppen auf atomistischer Skala und Kontinuumsebene. In diesem Rahmen wurden Workflows beispielsweise Workflows zur Vorhersage der Ionischen Leitfähigkeit in Polymerelektrolyte (AG Heuer/Diddens) [8] in Abhängigkeit des Anpressdrucks (AG Wall, AG Albe, FBII-Sulfide: AG Lotsch) [12] oder von hybriden Festelektrolyten (AG Heuer/Diddens, FBII-Hybride: HIMS) gelegt [9]. Durch engen Austausch mit FBII-Oxide (AG Finsterbusch) konnte zudem der Einfluss von Korngrenzen und Alterungsmechanismen untersucht werden [11,13].

Eine zentrale Komponente der Theorie- und Datenplattform ist die Entwicklung eines Tools für Forschungsdatenmanagement. Am KIT wurden hierfür umfangreiche Entwicklungen gemacht. Auf dieser Plattform wurden am DLR automatisierte Simulationsworkflows entwickelt und dabei auch Synergien mit anderen Kompetenz-Clustern, beispielsweise AQUA, gehoben.

Die Auswahl an Kooperationen zeigt die gute Zusammenarbeit und Vernetzung im FBII-Cluster, welche zu Signifikanten technologischen Entwicklungen geführt hat. Dabei hat FestBatt hohe internationale Sichtbarkeit erlangt. Daraus sind auch einige Kooperationen mit internationalen Forschungspartnern, beispielsweise in Österreich und Norwegen entstanden [14].

Quellen:

[1] Anton Neumann, Tanner R. Hamann, Timo Danner, Simon Hein, Katharina Becker-Steinberger, Eric Wachsman, and Arnulf Latz *ACS Applied Energy Materials* **2021** *4* (5), 4786-4804

[2] Anton Neumann, Simon Randau, Katharina Becker-Steinberger, Timo Danner, Simon Hein, Ziyang Ning, James Marrow, Felix H. Richter, Jürgen Janek, and Arnulf Latz *ACS Applied Materials & Interfaces* **2020** *12* (8), 9277-9291

[3] Mohammed Alabdali, Franco M. Zanotto, Virginie Viallet, Vincent Seznec, & Alejandro A. Franco *Current Opinion in Electrochemistr* **2022** *36, 101127.*

[4] M. Clausnitzer, R. Mücke, F. Al-Jaljouli, S. Hein, M. Finsterbusch, T. Danner, D. Fattakhova-Rohlfing, O. Guillon, A. Latz, *Batteries & Supercaps* 2023, 6, e202300167.

[5] Bistri, D., Afshar, A. & Di Leo, C.V. Modeling the chemo-mechanical behavior of all-solid-state batteries: a review.. *Meccanica* **56**, 1523–1554 (2021).

[6] Stephan Sinzig *et al* 2024 *J. Electrochem. Soc.* **171** 040505

[7] M. Clausnitzer, T. Danner, B. Prifling, M. Neumann, V. Schmidt, A. Latz, *Batteries & Supercaps* 2024, 7, e202300522.

[8] Daniel O. Möhrle *et al* 2024 *J. Electrochem. Soc.* **171** 020549

[9] F. Scharf, A. Krude, P. Lennartz, M. Clausnitzer, G. Shukla, A. Buchheit, F. Kempe, D. Diddens, P. Glomb, M. M. Mitchell, T. Danner, A. Heuer, A. Latz, M. Winter, G. Brunklaus, *Small* 2024, 20, 2404537.

[10] A. De Gol, K. B. Dermenci, L. Farkas, M. Berecibar, Electro-Chemo-Mechanical Degradation in Solid-State Batteries: A Review of Microscale and Multiphysics Modeling. *Adv. Energy Mater.* 2024, 14, 2403255.

[11] Moritz Clausnitzer, Martin Ihrig, Luca Cressa, Simon Hein, Martin Finsterbusch, Santhana Eswara, Liang-Yin Kuo, Timo Danner, Payam Kaghazchi, Dina Fattakhova-Rohlfing, Olivier Guillon, and Arnulf Latz *Energy Storage Materials,* 2024 *67*, p.103262.

[12] C. Schneider, C. P. Schmidt, A. Neumann, M. Clausnitzer, M. Sadowski, S. Harm, C. Meier, T. Danner, K. Albe, A. Latz, W. A. Wall, B. V. Lotsch, *Adv. Energy Mater.* 2023, 13, 2203873.

[13] S. Möller, C. Schwab, S. Seidlmayer, M. Clausnitzer, M. Rosen, J. Hörmann, M. Mann, A. Cannavo, G. Ceccio, J. Vacik, K.F. Mouzakka, T. Danner, A. Latz, R. Gilles, and M. Finsterbusch *Journal of Power Sources 2024 610*, p.234681.

[14] Q.-A. Tran, M. Agrawal, M. Häusler, J. Hörmann, M. S. Moqadam, G. J. Redhammer, I. Sellæg Ellingsen, M. M. U. Din, P. E. Vullum, R. Zettl, T. Danner, A. Latz, V. Hennige, R. Brunner, D. Rettenwander, *Adv. Mater.* 2025, 37, 2501592.

6. **Detaillierte Zusammenstellung** der Ergebnisse

Im Folgenden werden die Ergebnisse anhand der Arbeitspakete vorgestellt. Das DLR war mit seien Arbeiten in den APs 2 und 4 beteiligt.

AP 2: Methodenentwicklung

In FestBatt werden verschiedene Materialkonzepte vorangetrieben mit dem Ziel Festkörperbatterien näher an die Industrielle Verwertung zu rücken. Daher sind methodische Entwicklungen zur Beschreibung der Transport- und Grenzflächeneffekte in Festkörperbatterien erforderlich. In der zweiten Phase wurde sich dabei insbesondere auf den Transport über Korngrenzen in inorganischen FE und hetero-ionische Grenzflächen in Zellen mit Polymerelektrolyten fokussiert. Die Ergebnisse und relevante Zwischenschritte werden hier eingehend dargestellt.

AP 1.3 Transport über Korngrenzen

Korngrenzen (*GBs*) zwischen einzelnen Elektrolytkörnern im Festelektrolyten (*SE*) bilden einen zusätzlichen Widerstand für den Ladungstransfer von Li-Ionen zwischen den einzelnen Elektrolyt-Partikeln. Insbesondere im Falle oxidischer Elektrolyte können hohe GB-Widerstände auftreten, die zu geringen effektiven ionischen Leitfähigkeiten und damit einhergehenden Limitierungen der Zellperformance führen können. Dabei wird der auftretende GB-Widerstand im hohen Maße durch den Herstellungsprozess und insbesondere durch die Verdichtung und das Sintern der Elektrolytkörner bestimmt.

Da eine ausreichend feine Voxelgröße für eine räumliche Auflösung der Korngrenzen einen sehr hohen Rechenaufwand zur Folge hätte, wird der Einfluss von Korngrenzen zunächst

durch einen effektiven Widerstandsterm in unserer 3D-Simulationsumgebung bestimmt. In Abhängigkeit von der lokalen Differenz des elektrochemischen Potentials zwischen zwei Elektrolytkörnen $\Delta\varphi_{GB}$ wird der Li-Ionen-Strom zwischen den Körnern i_{GB} mit einem Butler-Volmer-Term bestimmt [1]:

$$i_{GB} = i_{0,GB}\left(exp\left(\frac{\Delta\varphi_{GB}}{2RT}\right) - exp\left(-\frac{\Delta\varphi_{GB}}{2RT}\right)\right) \quad \text{Eq. 1}$$

Ein besseres Verständnis der Auswirkung unterschiedlicher Korngrößen und der Orientierung verschiedener Körner zueinander ist wichtig um Herstellungsprozesse dahingehend zu optimieren. Dabei hängt der Strom zwischen Elektrolytkörnern in starkem Maße von der Korngrenzen-Austauschstromdichte $i_{0,GB}$ ab, die aus experimentellen Impedanzdaten bestimmt werden kann. [1]. Impedanzspektroskopie ist ein gängiges Werkzeug zur Charakterisierung der Leitfähigkeit der Elektrolyte. Dabei ist in der experimentellen Systemantwort eine Deformation des Halbkreises in der komplexen Ebene zu beobachten. Ursprung der Deformation kann dabei sowohl in der Gefügestruktur, als auch veränderte Materialparameter liegen. In Kooperation mit dem Projekt CatSE und internationalen Kooperationspartnern vom Lawrence Livermote National Lab (LLNL) wurden erste Impedanzsimulationen an virtuellen, realitätsnahen Mikrostrukturen durchgeführt. Erste Ergebnisse der Kooperation sind in Abb. 1 dargestellt. Für unterschiedliche Korngrößenverteilungen konnte bei Variation des mittleren Korngrenzenwiderstandes zwar der erwartete Einfluss der Korngröße gezeigt werden, jedoch wurde keine signifikante Deformation der Impedanzspektren beobachtet. In laufenden Untersuchungen konnte durch statistische Verteilung der erwarteten Widerstände über die Gefügestruktur die erwartete Deformation des Halbkreises nachgewiesen werden.

Der Einfluss des GB-Widerstands im Festelektrolyten auf die Performance oxid-basierter Kompositkathoden wurde ausführlich untersucht. Dazu wurden 3D-aufgelöste Simulationen an virtuellen Mikrostrukturen durchgeführt. Die entsprechende Simulationsstudie ist im Abschnitt *AP 4.1* eingehend dargestellt.

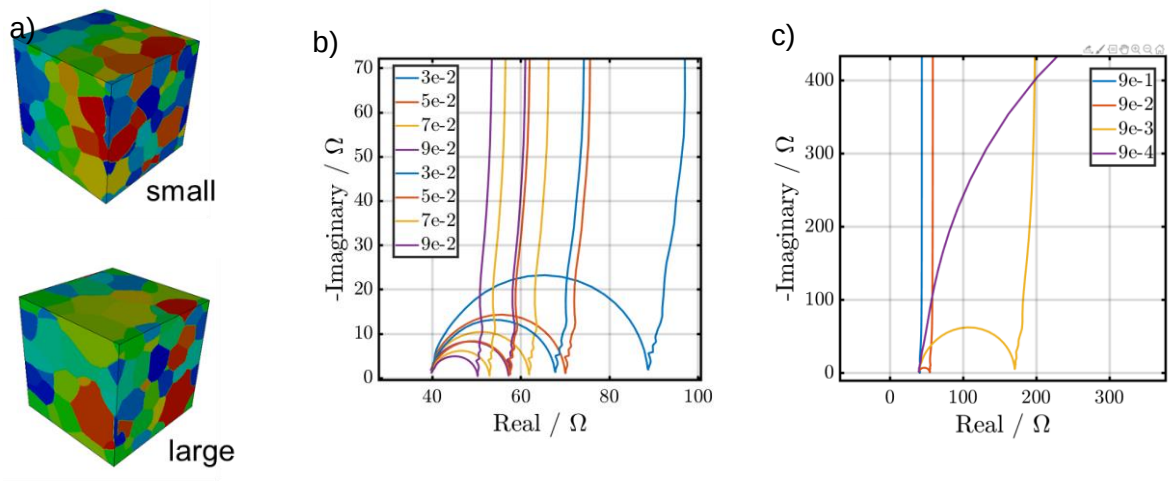


Abb. 1 – a) Darstellung der polykristallinen virtuellen Simulationsdomäne mit großen und kleinen Körnern. b) Impedanzsimulationen auf den Geometrien mit großen (geringere Gesamtwiderstände) und kleinen Körnern (größere Gesamtwiderstände) für leicht variierende Korngrenzwiderstände. c) Impedanzsimulationen auf den Geometrien mit großen Körnern für stark variierende Korngrenzwiderstände.

AP 1.4 Transport über Grenzflächen

Der Ladungstransport über Grenzflächen stellt einen bestimmenden Faktor für die Zellperformance dar. Ein grundlegendes Verständnis des Einflusses von Grenzflächen auf die Mechanismen des Ladungstransport ist deshalb wichtig für die Entwicklung neuer Zellkonzepte, insbesondere für Kompositelektrolyt-Zellen.

Kristalline inorganische Festelektrolyte können aufgrund ihrer relativ simplen atomaren Struktur mit atomistischen Methoden wie Dichtefunktionaltheorie (DFT) oder Molekulardynamik (MD) untersucht werden.

Im Gegensatz dazu besitzen Polymerelektrolyte eine komplexere molekulare Struktur, sodass atomistische Methoden wie DFT und MD aufgrund der notwendigen großen Anzahl an simulierten Atomen nicht zur vollständigen Beschreibung eingesetzt werden können. Hier stellt die Kontinuumsmodellierung eine vielversprechende Ergänzung dar. Die Kontinuums-Beschreibung des Bulk-Elektrolyten kann dabei als Grundlage für diese Beschreibung herangezogen werden. Auf Basis des bisher entwickelten Bulk-Modells für Polymerelektrolyte sollen dabei die für das Grenzflächenverhalten relevanten Prozesse identifiziert und thermodynamisch konsistent modelliert werden.

Das Modell ist dabei in der Lage, auch andere Einflüsse auf den Ladungstransport abzubilden. Ein wichtiger Faktor bei nicht-einzelionenleitenden Elektrolyten ist die Konzentrationspolarisation. Diese ist dadurch gekennzeichnet, dass sich bei angelegtem Strom Konzentrationsgradienten über den gesamten Elektrolyten entwickeln. Diese induzieren Diffusionsströme, die dem

angelegten Strom entgegenwirken. Nach einer charakteristischen Zeit ist ein stationärer Zu-

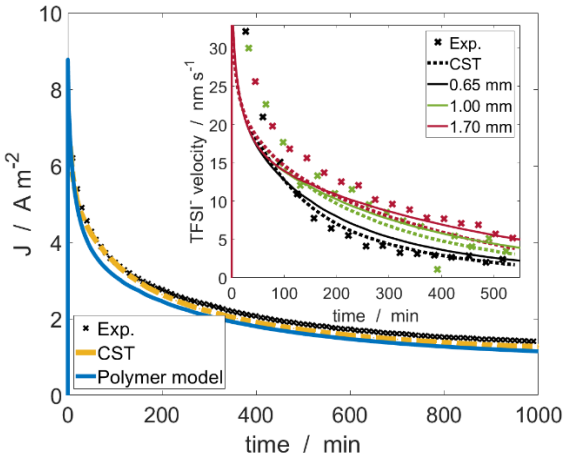


Abb. 2 : Stromdichte über die Zeit aus experimentellen Messungen und CST [2] im Vergleich zum entwickelten Polymerelektrolyt-Modell. Das Inset zeigt die entsprechenden Anion-Geschwindigkeiten über die Zeit an verschiedenen Stellen im Elektrolyt

stand erreicht, bei dem die Konzentrationsgradienten konstant bleiben. Dieser stationäre Zustand ist bei einer angelegten Stromdichte j_{elde} im bestehenden Polymerelektrolyt-Modell gekennzeichnet durch:

$$\frac{1-t_+}{F z_+ \nu_{\mathrm{p}} c_{\mathrm{p}}} j_{\mathrm{elde}} = (D_+ \cdot \nabla) c_+ . \qquad \text{Eq. 2}$$

Dies drückt das Gleichgewicht von angelegter Stromdichte und induzierter Diffusion aus, wobei D_+ein verallgemeinerter vektorwertiger Diffusionskoeffizient ist.

Für die Validierung des entwickelten Modells wurden die erhaltenen Ergebnisse mit dem in der Literatur weit verbreiteten Polymerelektrolyten Polyethylenglykol (PEO) mit LiTFSI verglichen. Dabei wurde eine potentiostatische Entladung einer symmetrischen Lithiummetall-Zelle mit einer Polymerelektrolyt-Membran von $3\ \mathrm{mm}$ Dicke simuliert und mit den experimentellen und theoretischen Ergebnissen aus von Steinrück *et al*. [2] verglichen. Die Parameter für das Polymerelektrolyt-Modell wurden dabei von der verwendeten Concentrated Solution Theory (CST) entnommen. Abb. 2 zeigt den Verlauf der Stromdichte über die Zeit. Die Überführungszahl t_+ der Lithium-Kationen ist kleiner als 1, was eine Bewegung der TFSI-Anionen und einen ansteigenden Konzentrationsgradienten zur Folge hat (vgl. Eq. 2). Das Inset zeigt die Geschwindigkeiten der Anionen an verschiedenen Stellen des Elektrolyten. Die dadurch induzierten Diffusionsflüsse sorgen für Ladungsflüsse entgegen der Stromdichte, sodass diese geringer wird. Die Ergebnisse des Polymerelektrolyt-Modells weichen etwas ab von CST, wobei der

Verlauf der experimentellen Ergebnisse etwas besser abgebildet wird, jedoch mit einem Offset. Der Unterschied zwischen den beiden Modellen liegt dabei im thermodynamischen Beitrag zum Transport. Während bei CST der thermodynamische Faktor an Messungen gefittet wurde, basiert die Thermodynamik des Polymerelektrolyt-Modells auf einer mit Literaturwerten parametrierten freien Energie. Da dadurch das dynamische Verhalten des Polymerelektrolyten relativ gut reproduziert werden konnte, besteht der nächste Schritt darin, das Grenzflächenverhalten zu untersuchen.

Durch MD-Simulationen wurde bereits das strukturelle Verhalten von Polymerelektrolyten an Grenzflächen untersucht.[3] Dabei wurde an einem Elektrolyt bestehend aus Polyethylenglykol (PEO) mit gelöstem LiTFSI festgestellt, dass sich die einzelnen Komponenten in Schichten parallel zu einer (geladenen) Grenzfläche anordnen, woraus die Struktur der freien Energie ermitteln lässt, siehe Abb. 3.

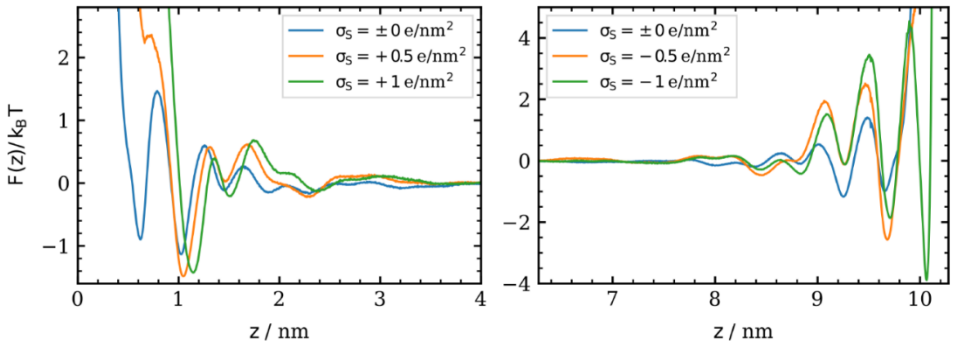


Abb. 3 Struktur der freien Energie eines PEO/LiTFSI Polymerelektrolyten an (geladenen) Grenzflächen, abgeschätzt aus den Konzentrationsverteilungen aus MD-Untersuchungen, Thum et al.[2]

Ziel der Arbeiten ist es, das durch die atomistische Methodik beschrieben Verhalten durch eine Kontinuumsmodellierung zu reproduzieren. Eine umfangreiche Literaturrecherche hat ergeben, dass derartige Strukturen von Polymerelektrolyten durch Ansätze der Mean-Field-Theory [4], oder durch die Modellierung nicht-lokaler Wechselwirkungen auf Ebene der freien Energie abgebildet werden können [5]. Hierbei stellt die Flory-Huggins Theorie eine in der Literatur weitverbreitete Mean-Field Theorie für die Elektrolyt-Beschreibung dar. Im bestehenden Polymerelektrolyt-Modell ist der Flory-Huggins Beitrag bereits in der freien Energie vorhanden:

$$\rho\varphi_H^{FH} = \sum_\alpha c_\alpha \log(\nu_\alpha c_\alpha) + \frac{1}{2}\sum_{\alpha,\beta} \xi_{\alpha\beta}\nu_\alpha c_\alpha \nu_\beta c_\beta. \qquad \text{Eq. 3}$$

Kürzlich wurde von Horstmann et.al. eine thermodynamisch konsistent Beschreibung der Grenzflächenprozesse vorgeschlagen [5], welche auf der Ausschluss-Wechsel-wirkung der Teilchen basiert. Da die Beschreibung auf einem verallgemeinerten Funktional der freien Energie beruht, kann diese Theorie der Grenzfläche auf beliebige Transporttheorien angewendet werden, welche auf der Modellierung der freien Energie basieren. Dabei kann die Strukturbildung an der Grenzfläche durch die Wechselwirkung elementarer Energieskalen erklärt werden, siehe Abb. 3. Dabei können mit Hilfe des Modells aus dem Verlauf Aussagen über den Ladungstransport in der Nähe der Grenzflächen abgeleitet werden.

Abb. 4 zeigt die resultierenden Konzentrations- und Potentialprofile bei angelegter Spannung. In den oberen Grafiken werden die Konzentrationsprofile der verschiedenen Spezies (gekennzeichnet durch verschiedene Linienarten) gezeigt. Dabei befindet sich die positiv geladene Grenzfläche $(+1\,V)$ bei $x = 0\,nm$ und die negativ geladene Grenzfläche $(-1\,V)$ bei $x = 10.28\,nm$. Die verschiedenen Farben kennzeichnen unterschiedliche Werte für die Flory-Huggins-Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Spezies, wobei diese für die „reference“-Ergebnisse ausgeschaltet wurden.

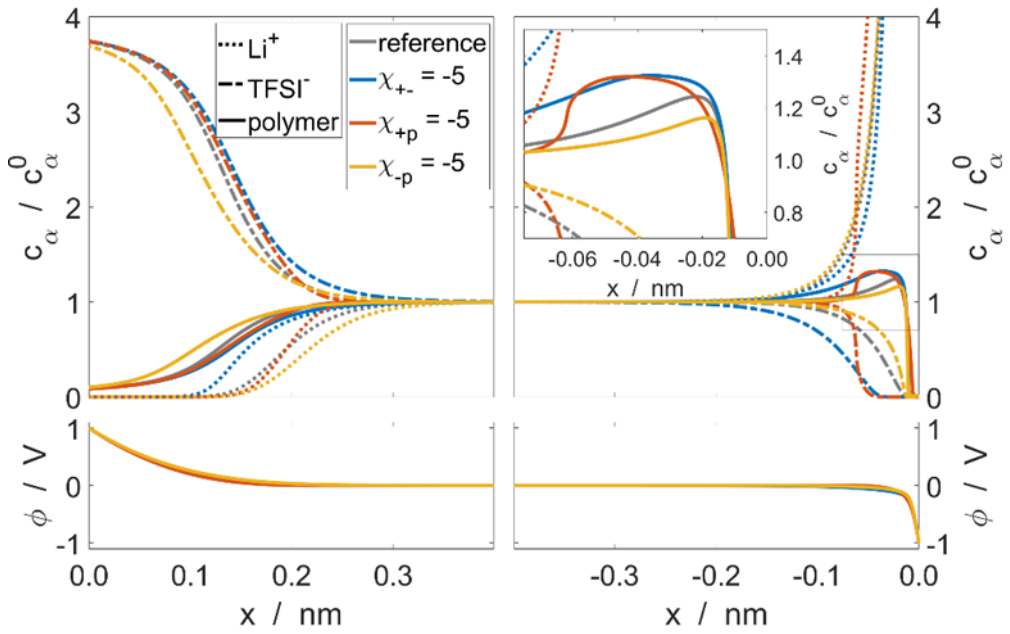


Abb. 4 Oben: Die Konzentrationsprofile der verschiedenen Spezies an einer positiv (x=0nm) und einer negativ (x=10.28nm) geladenen Grenzfläche aus den Kontinuumssimulationen. Die verschiedenen Farben kennzeichnen Simulationsergebnisse für verschiedene Parameter der Flory-Huggins-Wechselwirkungen. Unten: die Profile des elektrischen Potentials.

Deutlich erkennbar sind die Häufungen der geladenen Spezies Li^+und $TFSI^-$ an den entgegengesetzt geladenen Grenzflächen, sowie deren Verdrängung an den gleich geladenen Grenzflächen. Das ungeladene Polymer reagiert aufgrund von sterischen Effekten, in dem es frei gewordenes Volumen besetzt oder zur Verfügung stellt. Die Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter bewirken kleine, meist nur quantitative Änderungen der Konzentrationsprofile. Ausgenommen davon ist das Verhalten des Polymers an der negativ geladenen Grenzfläche. Zwar resultiert jeder der gewählten Parameter in einer lokalen Anhäufung, jedoch ist die Form dieser Anhäufung stark abhängig vom Wert der Flory-Huggins-Wechselwirkungen. Dies ist deutlich im Inset in der oberen rechten Grafik zu erkennen. Die Profile des elektrischen Potentials zeigen nur minimale Änderungen mit den Flory-Huggins-Wechselwirkungsparametern.

Ein ähnliches Setup wurde bereits von den Projektpartnern der AG Heuer der Universität Münster mittels MD untersucht. Abb. 5 zeigt daher den Vergleich unserer Ergebnisse aus dem Kontinuumsmodell mit denen aus MD-Simulationen. Der auffälligste Unterschied bei diesem Vergleich sind die räumlichen Ausdehnungen der gebildeten Schichten. Die Raumladungszonen aus den Kontinuumssimulationen erstrecken sich über wenige Ångström. Im Gegensatz dazu erstrecken sich die Schichten, die in den MD-Ergebnissen erkennbar sind, über einige Nanometer. Der zweite deutlich erkennbare Unterschied liegt in der Form der ausgebildeten Schichten. In den Kontinuumssimulationen entstehen für jede Spezies zusammenhängende Anhäufungen, während sich in den MD-Simulationen abgegrenzte Peaks und damit mehrere Schichten ausbilden. Als Gemeinsamkeit in den Ergebnissen beider Methoden lässt sich erkennen, dass die Kontinuumssimulationen die Reihenfolge der Peaks aus den MD-Simulationen nachbilden. Vor allem an der negativ geladenen Grenzfläche ($x = 10.28\,nm$, rechtes Bild) ist die Anhäufung von Polymer-Molekülen inmitten einer Lithium-Ionen-Schicht bei beiden Methoden erkennbar.

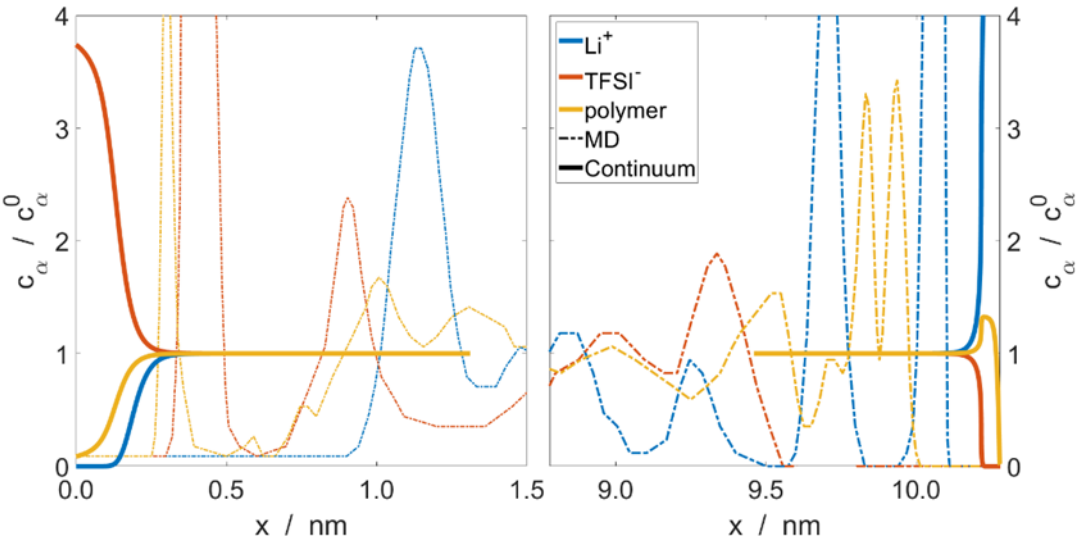


Abb. 5 Vergleich der Konzentrationsprofile der verschiedenen Spezies an geladenen Grenzflächen zwischen Ergebnissen aus Kontinuumssimulationen (durchgezogene Linien) mit denen aus MD-Simulationen (gestrichelte Linien).

Das bis dato entwickelte Modell für Polymerelektrolyte ist also noch nicht ausreichend, um die Schichtstruktur an geladenen Grenzflächen zu erzeugen. Deshalb werden im nächsten Schritt nicht-lokale Abstoßungseffekte zwischen den Spezies implementiert. Dazu wird ein zusätzlicher Term $F_{\mathrm{H}}^{\mathrm{nl}}$ in die Freie Energie eingeführt, der diese nicht-lokalen Wechselwirkungen beschreibt:

$$F_{\mathrm{H}}^{\mathrm{nl}} = \int\int \mathrm{d}\boldsymbol{x}\mathrm{d}\boldsymbol{y}\, \mathcal{F}_{\alpha\beta}(|\boldsymbol{x}-\boldsymbol{y}|)\cdot c_\alpha(\boldsymbol{x})\cdot c_\beta(\boldsymbol{y}).$$

Die kugelsymmetrische Funktion $\mathcal{F}_{\alpha\beta}$ beschreibt dabei die abstoßende Wechselwirkung zwischen den als kugelförmig angenommenen Spezies. Diese Abstoßung führt zu den längerreichweitigen Strukturbildungen, wie sie in den MD-Simulationen beobachtet wurden. Dieser Ansatz hat sich schon in früheren Arbeiten zu ionischen Flüssigkeiten bewährt.[MS2022] Die weitere Ausarbeitung dieses Ansatzes für Polymerelektrolyte ist Gegenstand laufender Arbeiten.

AP4 Vollzelle: Simulationsgestützte Entwicklung von Zellkonzepten

Die in den vorangehenden APs beschriebenen Arbeiten finden Eingang in die Entwicklung von Zellmodellen. Dies betrifft insbesondere den Einfluss von Korngrenzen, sowie hybride Elektrolyte bestehend aus Polymerelektrolyten und inorganischen Festelektrolyten. Außerdem wird in diesen AP der Effekt von Strukturierungskonzepten untersucht.

AP 4.1 3D struktur-aufgelöste Modelle und Simulation zur Leistungskorrelation

Mögliche Energie- und Leistungsdichten einer Batteriezelle werden maßgeblich von der Kompositkathode bestimmt. Diese unterliegt verschiedenen Anforderungen: Einerseits muss der Anteil des Kathoden-Aktivmaterials (CAM) in der Kathodenstruktur maximiert werden, um die theoretische Kapazität zu steigern. Auf der anderen Seite muss eine hohe effektive elektrische und ionische Leitfähigkeit sichergestellt werden, um eine hohe Leistungsdichte zu ermöglichen. Strukturaufgelöste Simulationen sind ein effektives Werkzeug zur Optimierung der Mikrostruktur der Kompositkathode.

Untersuchung von oxidischen Zellen in Kooperation mit FBII-Oxide

Im Projekt wurden Simulationen von LCO/LLZO-Kathoden durchgeführt, um den Einfluss von CAM-Anteil, Sinterdichte und Partikelgröße auf die elektrochemische Zellperformance zu untersuchen. Dabei wurde der Einfluss des Korngrenzwiderstands gemäß dem im vorherigen Absatz dargestellten Ansatz berücksichtigt. Die Basis der Simulationen bilden virtuelle Mikrostrukturen der Kompositkathoden, in denen CAM-Anteil, Sinterdichte und Partikelgrößen isoliert voneinander variiert werden. Diese werden um isotrope Separator, Anode und Stromabnehmer zu einer virtuellen Batteriezelle ergänzt. Anschließend wurden Entladungssimulationen mit einer Stromdichte von 1 mA/cm² durchgeführt. Diese liegt im Bereich der gemessenen kritischen Stromdichten für Festkörperbatterien mit oxidischem Elektrolyten. Abbildung 4 veranschaulicht den Aufbau der Simulationsgeometrie für diese Simulationsstudie. Um Korngrenzen in der Kompositkathode berücksichtigen zu können, wird die Elektrolytphase mit einem markerbasierten Wasserscheiden-Algorithmus segmentiert. [6] Anschließend werden den Elektrolytpartikeln 8 verschiedenen Material-IDs zugeordnet. An der Grenze zwischen verschiedenen Elektrolyt-IDs wird ein GB-Widerstand gemäß Gleichung 1 angenommen.

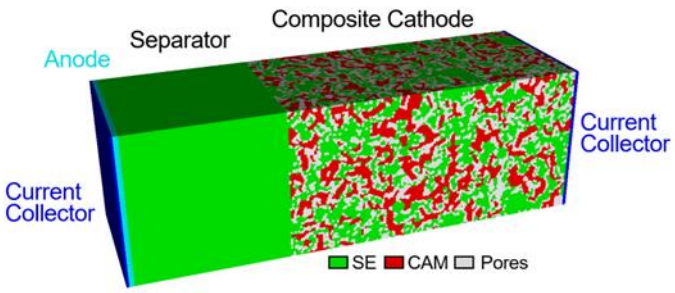


Abb. 6 Überblick über die Simulationsgeometrie. Für eine bessere Übersichtlichkeit in der Abbildung wurde die Elektrolytphase in der Kompositkathode mit einer einheitlichen Farbe dargestellt. In Der Simulation werden Elektrolytpartikel verschiedenen Material-IDs zugeordnet um Korngrenzen zu definieren.

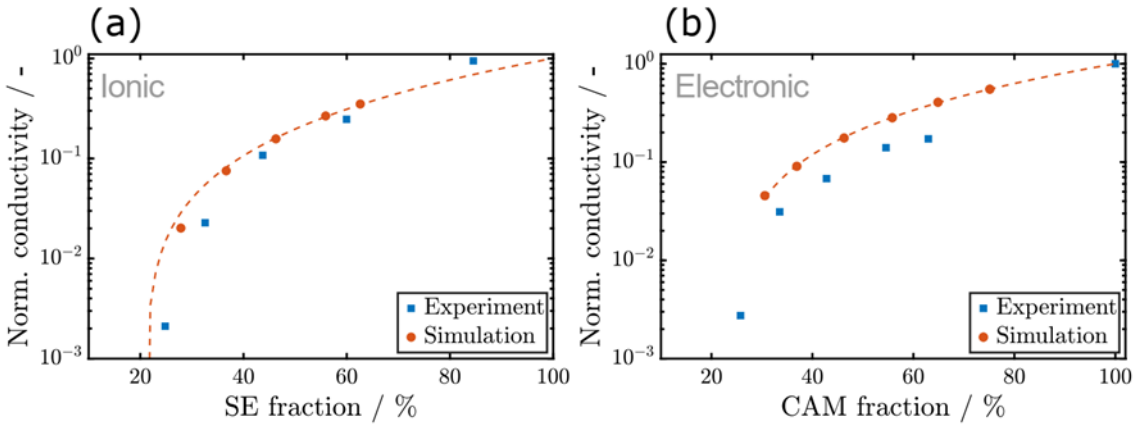


Abb. 7 Einfluss der Kathoden Zusammensetzung auf partielle effektive ionische und elektrische Leitfähigkeit und Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen von Minnmann et al. [3]

Einfluss des CAM-Anteils - Abb. 7 zeigt geometrisch bestimmte partielle Leitfähigkeiten der Simulationsgeometrien mit verschiedenen CAM-Anteilen. Die Leitfähigkeiten wurden mit der Bulk-Leitfähigkeit in der jeweiligen Phase normiert um eine Vergleichbarkeit mit experimentellen Ergebnissen sicherzustellen. Strukturen mit hohem SE-Anteil ermöglichen geringe Tortuositäten in der Elektrolytphase und dementsprechend hohe effektive ionische Leitfähigkeiten. Geringere SE-Anteile führen zu erhöhten Tortuositäten und einer höheren Anzahl isolierter Material-Cluster, welche nicht zum Ladungstransport beitragen. Ab einem Anteil von unter etwa 20% sinkt die effektive Leitfähigkeit auf 0, da das Leitnetzwerk zusammenbricht. Dieselben Effekte führen zu hohen elektrischen Leitfähigkeiten bei hohen CAM-Anteilen und verringerten elektrischen Leitfähigkeiten bei geringen CAM-Anteilen. Neben den Simulationsergebnissen sind experimentelle Ergebnisse von Minnmann et al. für eine NMC/LiPCL Kathode dargestellt.[7] Sowohl für ionische als auch elektrische partielle Leitfähigkeit ergibt sich eine gute qualitative Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation. Dies verdeutlicht, dass unsere Simulationsgeometrien die wesentlichen Effekte erfassen und auch auf andere Materialsystem als LCO/LLZO anwendbar sind. Die gemessenen normierten Leitfähigkeiten sind geringfügig niedriger als die berechneten Werte. Dies kann durch die verschiedene Partikelmorphologie, Korngrenzen und nicht-idealem Kontakt zu den Elektroden begründet sein.

Abb. 8 zeigt den Einfluss des Korngrenzenwiderstandes auf die Energiedichte für verschiedene Aktivmaterialanteile in der Kompositkathode. Der Aktivmaterialanteil wird als Volumenanteil der Festphase SVF_{LCO} angegeben:

$$SVF_{LCO} = \frac{V_{LCO}}{V_{LCO} + V_{LLZO}} \qquad \text{Eq. 4}$$

Neben einem Fall mit vernachlässigbarem Korengrenzenwiderstand (w/o GB), wurden drei verschiedene Korngrenzenwiderstände über zwei Größenordnung angenommen ($3.6 \cdot 10^{-2} - 3.6\ \Omega cm^2$), um den Einfluss eines steigenden Korngrenzenwiderstands abzubilden.

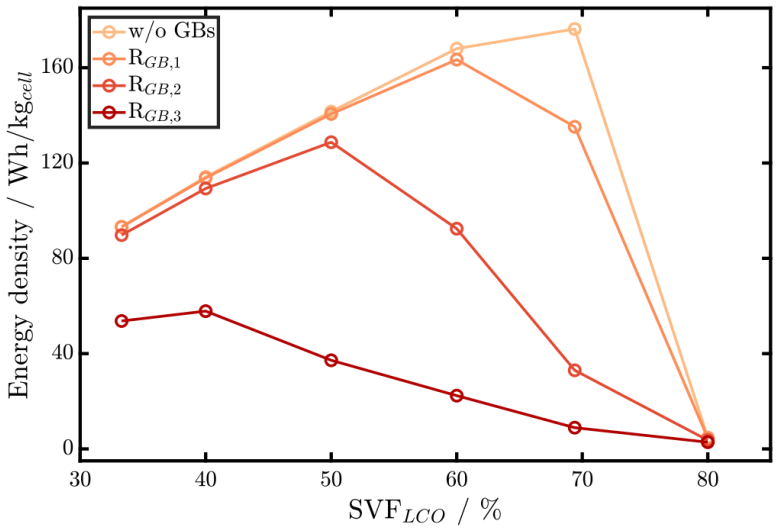


Abb. 8 Einfluss des Korngrenzenwiderstandes auf die Energiedichte für verschiedene CAM-Anteile. $R_{GB,1} = 3.6 \cdot 10^{-2}\ \Omega cm^2\ \left(i_{0,GB,1} = 7 \cdot 10^{-1}\ \frac{A}{cm^2}\right)$, $R_{GB,2} = 3.6 \cdot 10^{-2}\ \Omega cm^2\ \left(i_{0,GB,2} = 7 \cdot 10^{-2}\ \frac{A}{cm^2}\right)$, $R_{GB,3} = 3.6\ \Omega cm^2 (i_{0,GB,3} = 7 \cdot 10^{-3}\ \frac{A}{cm^2})$.

Für den Fall mit vernachlässigbarem GB-Widerstands ergeben sich maximale Energiedichten für $SVF_{LCO} = 70\%$. Der hohe Aktivmaterialanteil ermöglicht eine hohe theoretische Kapazität der Katode, während zugleich eine ausreichend hohe ionische Leitfähigkeit der Struktur vorliegt. Eine weitere Erhöhung des Aktivmaterialanteils führt zu einem rapiden Abfall der Zellperformance aufgrund des Zusammenbruchs der ionischen Leitpfade in der Struktur ($SVF_{LCO} = 80\%$). Niedrigere Aktivmaterialanteile ergeben ebenfalls geringere Energiedichten aufgrund der geringen theoretischen Kapazität der Strukturen.

Ein erhöhter GB-Widerstand führt zu geringen effektiven ionischen Leitfähigkeiten in der Kompositkathode und generell niedrigeren Energiedichten. Der Performanceverlust ist dabei besonders für Strukturen mit hohem CAM-Anteil ausgeprägt, die aufgrund der erhöhten Tortuosität in der SE-Phase auf eine hohe effektive Leifähigkeit des Elektrolyten angewiesen sind. Dementsprechend verschiebt sich der optimale CAM-Anteil mit maximalen Energiedichten zu Strukturen mit geringeren CAM-Anteilen, welche besseren ionischen Transport aufweisen.

Einfluss der Sinterdichte - Die Performance der Kathode hängt maßgeblich von der Sinterdichte der Struktur ab, welche durch den Sintervorgang und das Sinterverfahren bestimmt

wird. Vorhandene Restporosität kann nicht vom Festelektrolyten gefüllt werden und wirkt sich daher aufgrund erhöhter Tortuosität in SE und CAM sowie geringerer aktiver Oberflächen negativ auf die Zellperformance aus. Abb. 9 zeigt die mittlere Kathodenausnutzung über die Kathodenlänge für Strukturen mit niedrigem, mittlerem und hohem CAM-Anteil und Sinterdichten zwischen 60 und 93%. Eine geringe Sinterdichte führt in allen Fällen aufgrund schlechterer Leitfähigkeit und geringerer aktiver Oberfläche zu einer verringerten Zellperformance. Im Fall eines geringen CAM-Anteils ($SVF_{LCO} = 33\%$) liegt eine nahezu gleichmäßige CAM-Ausnutzung über die Kathodenlänge vor, wobei die mittlere Kathodenausnutzung bei geringeren Sinterdichten abfällt.

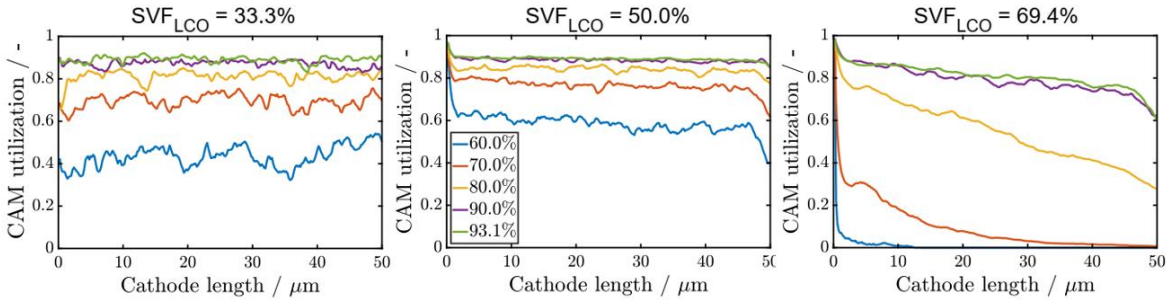


Abb. 9 CAM-Ausnutzung über die Kathodenlänge für verschiedene Sinterdichten und drei Strukturen mit verschiedenem CAM-Anteil ($SVF_{LCO} = 33.3, 50.0$ und 69.4%).

Bei mittleren und hohen CAM-Anteilen führen geringere Sinterdichten ebenfalls zu einen Performance-Verlust. Im Vergleich zum Fall mit geringem CAM-Anteil zeigt die mittlere Ausnutzung des CAM über die Kathodenlänge jedoch einen Gradienten, der mit geringerer Sinterdichte verstärkt wird. Dies verdeutlicht die Limitierung der Zellperformance durch unzureichend schnellen ionischen Transport in der Kompositkathode. Geringe Sinterdichten führen zu einer erhöhten Tortuosität in der Elektrolytphase und geringerer effektiver ionischer Leitfähigkeit. Aufgrund des langsamen ionischen Transports können CAM-Partikel, die sich am Stromabnehmer befinden, aufgrund der größeren Distanz zum Separator in geringerem Maße lithiiert werden als Partikel am Separator.

Einfluss der Partikelgrößen – Die Partikelgrößen des Aktivmaterials und des Elektrolyten haben einen starken Einfluss auf die Zellperformance. Dabei werden die Partikelgrößen typischerweise durch die Partikelgröße der Materialpulver nach dem Mahlprozess bestimmt. Die finale Partikelmorphologie ergibt sich während des Sinterprozesses aufgrund von Partikelwachstum und Verdichtung. Die optimale Partikelgröße hängt von den Materialeigenschaften, Struktureigenschaften und der Anwendung der Batteriezelle ab.

Generell beeinflussen die Partikelgrößen des CAM und des SE die Tortuosität in der SE-Phase sowie die aktive Oberfläche für die Interkalation. Ein möglichst großes Verhältnis von CAM- zu SE-Partikelgröße ist entscheidend für minimale Tortuositäten. Allerdings führen große CAM-Partikel zu langen Diffusionspfaden in den Partikeln. Eine maximale aktive Oberfläche wird für die Kombination aus kleinen CAM- und SE-Partikeln erzielt. Allerdings gehen kleine SE-Partikel mit einer höheren Anzahl an Korngrenzen einher, die von Li-Ionen überwunden werden müssen.

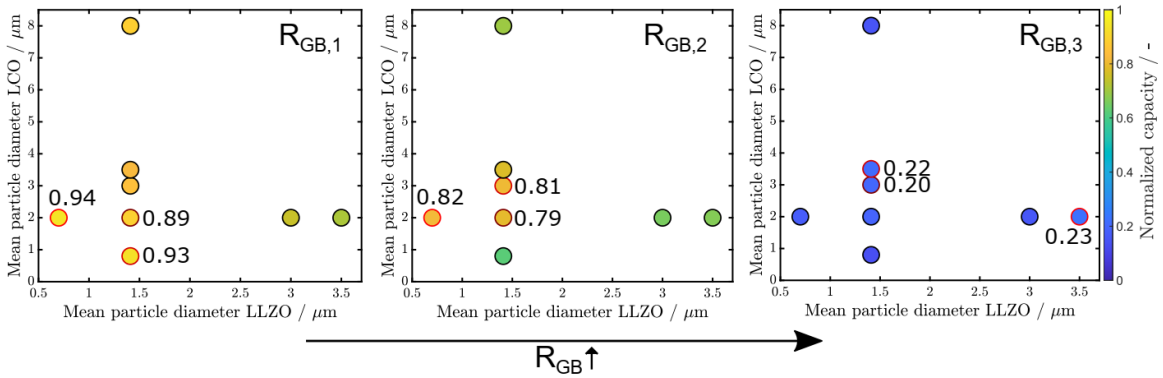


Abb. 10 Einfluss der LCO- und LLZO- Partikelgrößen auf die Normalisierte Kapazität für drei verschieden Korngrenzen-Widerstände (R_(GB,1)=3.6·10^(-2) Ωcm^2 (i_(0,GB,1)=7·10^(-1) A/(cm^2)), R_(GB,2)=3.6·10^(-2) Ωcm^2 (i_(0,GB,2)=7·10^(-2) A/(cm^2)),R_(GB,3

Abb. 10 zeigt den Einfluss von LCO- und LLZO- Partikelgröße auf die normierte Kapazität für steigenden GB-Widerstand. Im $R_{GB,1}$-Fall ergeben sich maximale Kapazitäten für die Kombination aus kleinen Partikeln und somit für die Strukturen mit maximaler aktiver Oberfläche. Für erhöhten GB-Widerstand zeigen Strukturen mit größeren LCO-Partikeln maximale Performance ($R_{GB,2}$). Aufgrund der geringeren effektiven Leitfähigkeit des Elektrolytmaterials sind geringere Tortuositäten von höherer Bedeutung. Eine weitere Erhöhung des GB-Widerstand führt schließlich zu generell sehr niedrigen Kapazitäten ($R_{GB,3}$). Die höchste Kapazität wird für die Struktur mit größeren LLZO-Partikeln erzielt, welche die geringste Anzahl von GBs enthält.

Untersuchung von Strukturierungskonzepten in Kooperation mit FBII-Sulfide

Für Li-Ionen Batterien mit flüssigen Elektrolyten wurden verschiedene Strukturierungskonzepte entwickelt um den ionischen Transport in den Zellen zu verbessern. Insbesondere Elektrolytkanäle und gradierte Elektroden haben sich als vielversprechend erwiesen. Letzteres Konzept wurde für oxidische Elektrolyte bereits in der Oxid-Plattform demonstriert. Im Projekt

wurde eine Simulationsstudie für sulfidische Elektrolyte durchgeführt und publiziert. Im nachfolgenden Abschnitt soll auf die wichtigsten Ergebnisse der Studie kurz eingegangen werden.

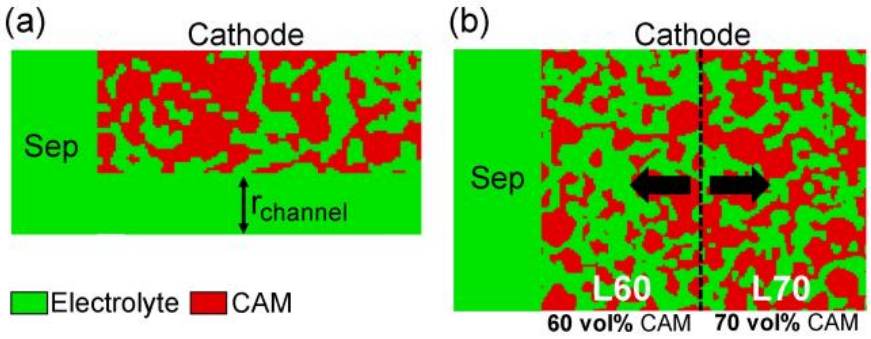


Abb. 11 Schematische Darstellung der Strukturierungskonzepte. a) Elektrolytkanal b) Gradierte bzw. geschichtete Elektrode.

Abb. 11 zeigt schematisch die untersuchten Strukturierungskonzepte. Der Einfluss der Elektrolytkanäle ist in a) gezeigt, gradierte bzw. geschichtete Elektroden in b). Der Volumenanteil der Basisstruktur für die Perforationsstudien ist 65%.

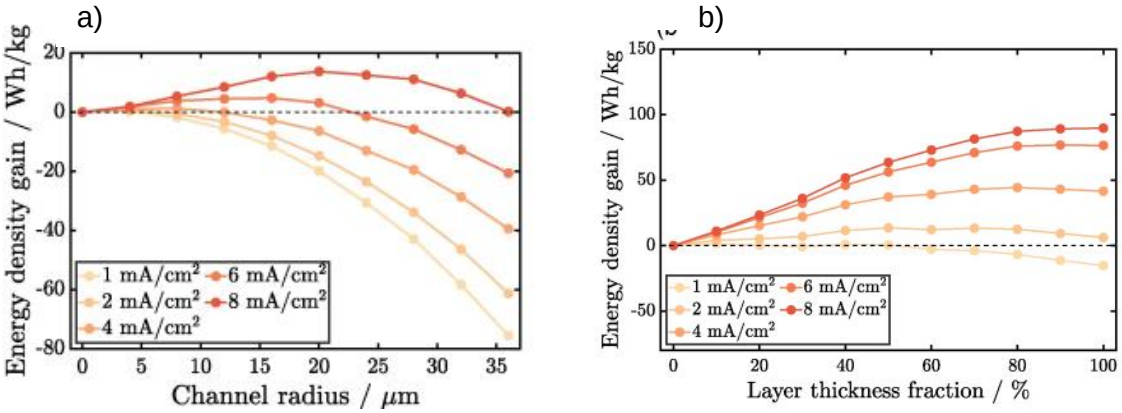


Abb. 12 Auswirkung der Strukturierungskonzepte auf die erzielbare Energiedichte. a) Radius des Elektrolytkanals. b) Anteil der Schicht mit niedrigerem Aktivmaterialanteil.

Die Flächenkapazität nimmt mit zunehmendem Radius der Elektrolytkanäle ab. Dies sorgt für die Abnahme der Energiedichte bei niedrigen angelegten Strömen in Abb. 12 a). In der Tat haben die Kanäle einen positiven Effekt bei höheren Strömen. Allerdings ist dieser nicht besonders stark ausgeprägt und wird bei größeren Kanälen vom Aktivmaterialverlust überlagert. Die konkurrierenden Effekte sorgen für ein Optimum im Kanalradius für den jeweils angelegten Strom. Der positive Effekt auf die Stromdichteverteilung und Ausnutzung der Elektrode ist auch in Abb. 13 a) dargestellt.

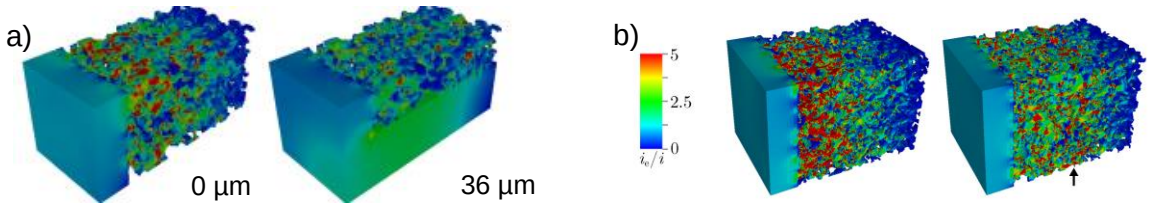


Abb. 13 Lokale Stromdichteverteilung in der Elektrode bei 8 mA/cm² angelegtem Strom zur Visualisierung der Ausnutzung der Elektrode. a) Perforierte Elektrode mit 65 vol-% Aktivmaterialanteil in der Basisstruktur (links) und 36 µm Kanalradius (rechts). b) geschichtete Elektrode mit 70 vol-% Aktivmaterialanteil in der Basisstruktur (links) und 60 vol-% Aktivmaterialanteil in der Schicht nahe des Separators (rechts).

Anders gestaltet sich der positive Effekt bei geschichteten Elektroden. Durch Erhöhung des Elektrolytanteils nahe dem Separator kann die Ausnutzung der Elektrode bei hohen Strömen signifikant gesteigert werden. Dies kann anschaulich über die Stromdichteverteilung in Abb. 13 b) visualisiert werden. Ein weiterer positiver Effekt dieses Ansatzes ist, dass bis zu einem Anteil der Schicht mit niedrigerem Aktivmaterialanteil von 50% die Energiedichte bei niedrigen Strömen kaum negativ beeinflusst wird. Dem gegenüber steht ein Zugewinn bei hohen Strömen von mehr als 50 Wh/kg. In der Studie haben diese Elektrode und der Referenzfall für die Elektrolytkanäle die gleiche Flächenkapazität und auch hier kann das geschichtete Elektrodenkonzept eine höhere Leistung erzielen. Dies zeigt deutlich das Potential von gradierten bzw geschichteten Elektrodenkonzepten für Festkörperbatterien.

Darauf aufbauend konnte in diesem Berichtszeitraum durch enge Zusammenarbeit mit den Projektpartnern des AK Zeier (Universität Münster) Simulationen mit noch realistischeren Mikrostrukturen und verbesserter Parametrisierung durchgeführt und experimentell validiert werden. Zusätzlich wurde der Einfluss von verschieden starken Gradienten sowie eine unterschiedliche Anzahl an Schichten systematisch untersucht, um zu identifizieren, wie das Gradienten-Design weiter optimiert werden kann. Die Ergebnisse dieser abgestimmten Simulationen und Experimenten wurden publiziert und die wichtigsten Erkenntnisse werden nachfolgend dargestellt.

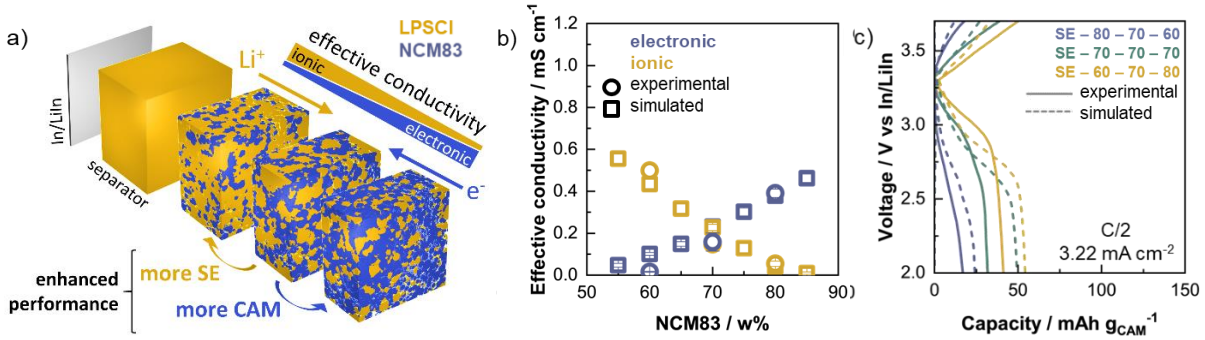


Abb. 14 Aufbau der Festkörperbatterien mit repräsentativem dreilagigen Kathodendesign (a), Vergleich der gemessenen und simulierten effektiven elektronischen und ionischen Leitfähigkeiten von einzelnen Schichten mit unterschiedlichem Gehalt an Aktivmaterial (b) und gemessene und simulierten Lade- und Entladekurven für C/2 (c).

Abb. 14 zeigt das Konzept der dreilagigen Elektrode (a) sowie die Validierung der simulierten effektiven Leitfähigkeiten (b) und Lade- / Entladekurven (c) mit experimentellen Daten.

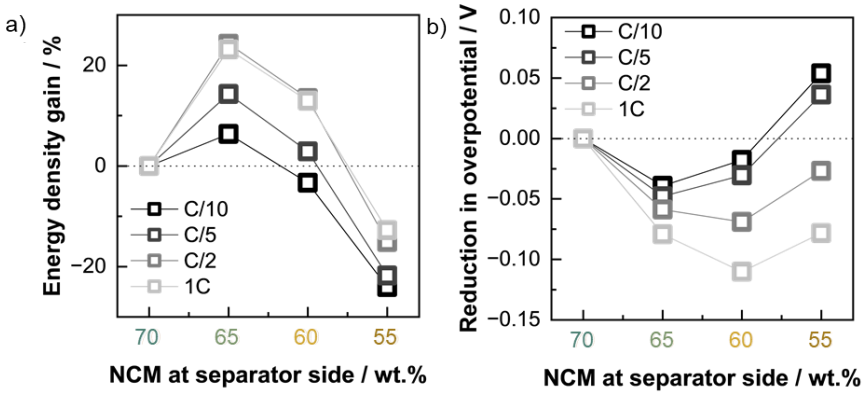


Abb. 15 Einfluss der Gradientenstärke auf die Leistung. Relativer Energiedichte-Gewinn (a) und Reduktion der Überspannung (b) im Vergleich zur homogenen Elektrodenstruktur (SE-70-70-70).

Durch das Anpassen der effektiven Leitfähigkeiten beeinflusst die gradierte Elektrodenstruktur die Stärke der Potentialgradienten im Elektrolyten und damit die Überspannung der elektrochemischen Reaktion, was sich insbesondere bei höheren Strömen positiv auf die erreichbare Energiedichte auswirkt (Abb. 15). Mit der optimalen Gradientenstärke können deutlich über 20% an Energiedichte gewonnen werden. Zusätzlich wird die lokale Stromdichteverteilung homogener, was sich positiv auf die Degradation auswirken kann.

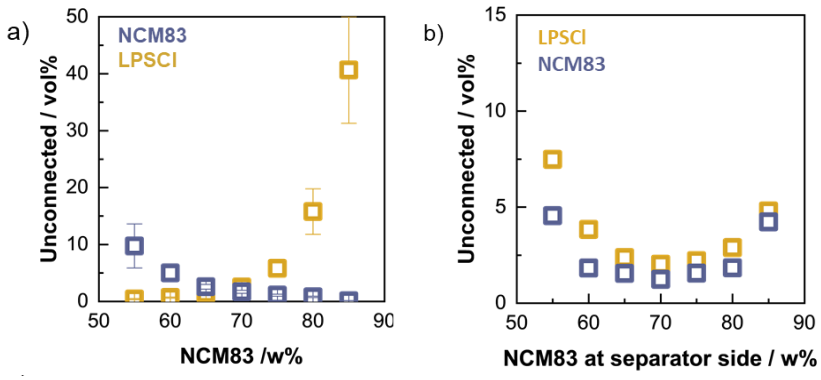


Abb. 16 Anteil an unverbundenem Elektrolyten und Aktivmaterial für verschiedenen Gehalt an Aktivmaterial (a) und daraus aufgebaute 3-Schicht Elektroden (b).

Durch die Gradientenstruktur wird allerdings auch die Konnektivität von Elektrolytpartikeln und Aktivmaterial effektiv herabgesetzt (Abb. 16), weshalb sehr starke Gradienten die Leistung der Batterie nicht verbessern können. Weiterhin zeigen Simulationen, dass der Leistungsunterschied zwischen 2- und 3-Schicht Elektroden gering ist, sodass der aufwändigere Produk-

tionsprozess nicht notwendig ist. Insgesamt kann eine optimierte Elektrodenstruktur die Leistungsfähigkeit von Festkörperbatterien deutlich steigern. Dabei weisen die Simulationsergebnisse den Weg für weitere Verbesserungen.

Untersuchung Prozesseinfluss freistehender Separator Tapes in internationaler Kooperation mit der NTNU

Ein wichtiger Schritt hin zur Kommerzialisierung von Festkörperbatterien ist eine Erforschung und Etablierung skalierbarer Produktionstechniken, die eine ausreichend gute Qualität der fertigen Batteriezelle gewährleisten. Dabei verspricht eine potentielle Integration von Anoden aus reinem Lithium-Metall in Festkörperbatteriesysteme einen signifikanten Anstieg der Energiedichte. Dies erfordert unter anderem ein tieferes Verständnis der Grenzfläche zwischen Festkörperseparator und Lithium-Metall-Anode. Dort hat sich gezeigt, dass eine möglichst homogene Stromdichtenverteilung über die gesamte Grenzfläche vorteilhaft ist für eine Reduktion des Degradationsrisikos. In einer EU-weiten Kooperation ergab sich dabei die Möglichkeit, Prozesstechniken für Sulfid-basierte Festkörperseparatoren aus Li_6PS_5Cl (LPSCL) systematisch zu untersuchen. Durch sogenanntes slurry-casting lassen sich Separatoren-Tapes aus Festkörperelektrolyt in einem gut skalierbaren Prozess herstellen. Dabei beeinflussen der Kalandrierungsdruck und die Korngrößenverteilung des gemahlenen Elektrolytpuders die Mikrostruktur des Separators. Mittels Rasterelektronenmikroskop erzeugte Tomographiedaten geben dabei Aufschluss über die Auswirkung der Prozessparameter auf die resultierende Separatormikrostruktur. Mikrostruktursimulationen erlauben schließlich Einblick in die Grenzflächendynamik der Festkörperelektrolytstrukturen zu gewinnen. Im aktuellen Berichtszeitraum wurde vom DLR eine Simulationsstudie auf Basis solcher Tomographiedaten erstellt. Die Erstellung und Auswertung der Ergebnisse wurden abgeschlossen und erfolgreich publiziert. Die wichtigsten Ergebnisse sollen im Folgenden dargestellt werden. Die zwei Prozessparameter Kalandrierungsdruck und Korngrößenverteilung wurden für die Verarbeitung mittels low-energy wet-milling untersucht, welches in einem ersten Schritt als vielversprechendstes Verarbeitungsverfahren indentifiziert wurde. Die Korngrößenverteilung wurde dabei gezielt durch die Zeit innerhalb der Kugelmühle beeinflusst. Für Kalandrierungsdrücke von 0 bis 600 MPa und 0 bis 10 Stunden Milling-Zeit wurden Separatortomographien erstellt. Diese wurden mittels virtueller Leitfähigkeitsmessungen vom DLR untersucht. Dies liefert neben effektiven Leitfähigkeiten auch direkt strukturaufgelöste Informationen zur Stromdichteverteilung an der 2D-Elektroden-Separator-Oberfläche, welche experimentell nur schwer direkt zu beobachten ist. Abb. 17 zeigt exemplarisch die Stromdichteverteilung für 2 Stunden Milling und verschiedene Anpressdrücke. Die zunehmende Homogenisierung der Stromdichte mit steigendem Druck wird dabei ersichtlich.

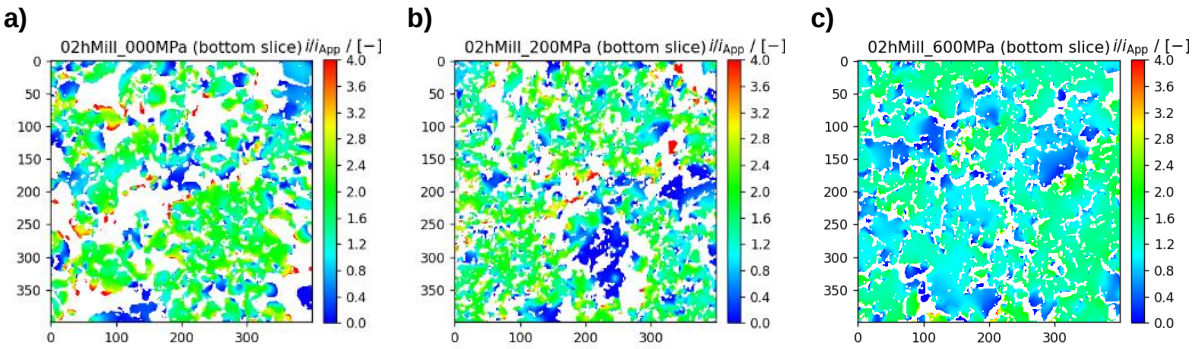


Abb. 17 Durch Simulation bestimmte normalisierte Stromdichte Verteilung an der Tape-Unterseite für 2 Stunden Milling-Zeit und Kalendrierungsdrücke vona) 0 MPa, b) 200 MPa und c) 600 MPa.

Insgesamt wirken sich höhere Drücke und längeres Milling positiv auf die Stromdichteverteilung aus, wobei der Druck eine übergeordnete Rolle spielt. Eine umfangreiche statistische Auswertung der Daten zeigt jedoch, dass verhältnismäßig hohe Spitzenströme trotzdem auftreten unabhängig von der Prozessierung. So werden von den Simulationen selbst mit den best-performantesten Prozessparametern Ströme vorhergesagt, die mehr als eine Größenordnung über der mittleren Stromdichte liegen. Diese lokalen Ströme können sich kritisch auf die Zelldegradation auswirken. Zur Vermeidung kritischer Stromstärken müsste entsprechend der angelegte Strom reduziert werden. Die Simulationen geben dabei einen Schwellenwert von 0.1 mA/cm² an, der weit unter in der Praxis interessanten Stromstärken von 1 – 3 mA/cm² liegt. Durch eine vereinfachte Elektrochemie innerhalb der Simulationen ist dieser Schwellenwert jedoch mit einer starken Unsicherheit behaftet. Dennoch verdeutlicht dies die Notwendigkeit die untersuchte Prozessierungstechnik weiter zu verbessern.

AP 4.2 Elektrochemische Alterungsmodelle von CAM-SE Mischkathoden

Die CAM-SE Grenzschicht kann während der Zellherstellung und des elektrochemischen Zyklierens aufgrund thermo-chemischer, mechanischer und elektrochemischer Degradation beeinträchtigt werden. Dabei können die Bildung blockierender Grenzschichten, Delaminierung von Partikeln sowie die Bildung von Mikrorissen zu einer starken Beeinträchtigung des Ladungstransports in der Kompositkathode und der Zellperformance führen. Die ablaufenden Prozesse sowie die resultierenden Limitierungen auf die Zellperformance sind noch nicht vollständig bekannt und sind Gegenstand der Forschung.

Die Herstellung oxid-basierter Kompositkathoden beinhaltet typischerweise einen Hochtemperatur-Co-Sinterschritt, um einen guten Kontakt zwischen SE- und CAM-Partikeln herzustellen und eine hohe Sinterdichte zu erzielen. [8] Dabei können die hohen nötigen Temperaturen eine thermische Degradation an der CAM-SE Grenzschicht aufgrund von Diffusionsvorgängen

begünstigen und die Bildung von resistiven Materialphasen auslösen. [9,10,11] Um den Ladungstransport über dünne resistive Schichten abzubilden, wurde ein Modellansatz implementiert, in welchem resistive Phasen durch effektive Parameter beschrieben werden. Dabei wird berücksichtigt, dass sich eine resistive Phase je nach elektrochemischen Eigenschaften unterschiedlich verhält. Liegt eine resistive Phase mit hoher ionischer und niedriger elektrischer Leitfähigkeit vor, kann die Phase als SE-Phase betrachtet werden, welche den ionischen Transport an der Grenzschicht blockiert. Hat die entstehende Materialphase eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit, agiert sie als CAM-Phase und blockiert sowohl den Elektronentransport an der Grenzschicht als auch die Lithium-Diffusion in das Aktivmaterial. Die mit dem Modell betrachteten Fälle sind in Abbildung 9 dargestellt. Um die verschiedenen Fälle zu berücksichtigen wird ein resistiver Film in unserem Modell durch 5 Parameter beschrieben: Dicke des blockierenden Films l_{if}, ionische Leitfähigkeit des Films $\sigma_{if_{SE}}$ (im Fall einer SE-Phase), sowie elektrische Leitfähigkeit $\kappa_{if_{CAM}}$ und Li-Diffusionskoeffizient $D_{if_{CAM}}$ (im Fall einer CAM-Phase).

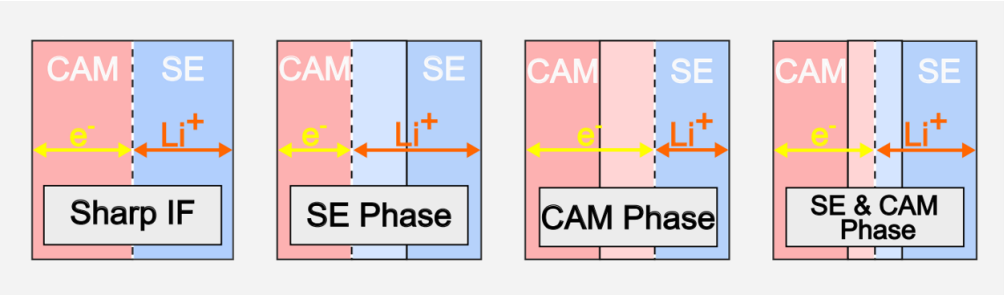


Abb. 18 Übersicht über den Ladungstransfer an der Grenzschicht CAM/SE in Abhängigkeit von den Eigenschaften eines sich bildenden resistiven Films

Die resistive Schicht wird in unserer 3D-Simulationsumgebung mit den Gleichungen 5 bis 9 beschrieben. Dabei wird der standardmäßige Butler-Volmer-Term zur Beschreibung des Ladungstransfers über die CAM/SE-Grenzschicht entsprechend angepasst.

Im Fall einer CAM-Phase bildet sich über dem blockierenden Film ein Konzentrationsgradient aus, der den Li-Transport im Aktivmaterial beeinflusst. Aufgrund der geringen Ausdehnung resistiver Phasen werden diese nicht räumlich aufgelöst. Es wird ein effektiver Ansatz verwendet, bei dem angenommen wird, dass der interkalierende Lithiumfluss N_{BV} gleich dem Diffusionsfluss ist. Die korrigierte Konzentration an der Grenzschicht c_{if} dient als Basis für die Berechnung der konzentrationsabhängigen Leerlaufspannung U_0 und der Austauschstromdichte i_0.

$$c_{if} = c_{So} - \frac{N_{BV}}{D_{if_{CAM}}} l_{if_{CAM}} \qquad \text{Eq. 5}$$

$$N_{BV} = \frac{i_{BV}}{zF}$$ Eq. 6

Weiterhin wird der Term zur Berechnung der lokalen Überspannung an der Grenzschicht η angepasst. Dieser wird durch den stromabhängigen Widerstand R_{if} ergänzt. R_{if} berechnet sich aus Dicke des resistiven Films l_{if} sowie elektrischer und ionischer Leitfähigkeit $\kappa_{if_{CAM}}$ und $\sigma_{if_{SE}}$ für eine SE- und CAM-Phase.

$$i_{BV} = i_0(c_{if}, c_{elyte}) * \left(exp\left(\frac{\alpha F}{RT}\eta\right) - exp\left(-\frac{(1-\alpha)F}{RT}\eta\right)\right)$$ Eq. 7

$$\eta = \phi_{So} - \phi_{elyte} - U_0(c_{if}) - i_{BV}R_{if}$$ Eq. 8

$$R_{if} = R_{elec} + R_{ion} = \frac{l_{if_{CAM}}}{\kappa_{if_{CAM}}} + \frac{l_{if_{SE}}}{\sigma_{if_{SE}}}$$ Eq. 9

Dieser Modellansatz kann verwendet werden, um in einer 3D-aufgelösten Struktur resistive Filme als Folge von Degradationsprozessen zu berücksichtigen. Gleichzeitig kann das implementierte Modell dazu verwendet werden, den Einfluss von Coatings auf die Zellperformance zu untersuchen (siehe UAP4.3).

Auf Basis des Modells wurden Simulationsstudien zur Klärung des Einflusses resistiver Phasen durchgeführt. Diese fokussieren auf i) Ohm‘sche Anteile durch zunehmenden ionischen und elektrischen Widerstand und ii) niedrigere Lithium Ionen Mobilität. Auf die Auswirkung der beiden Effekte in Entladesimulationen wird an dieser Stelle kurz eingegangen. Ziel ist es Aufschluss über die experimentell beobachteten Verlustprozesse zu bekommen.

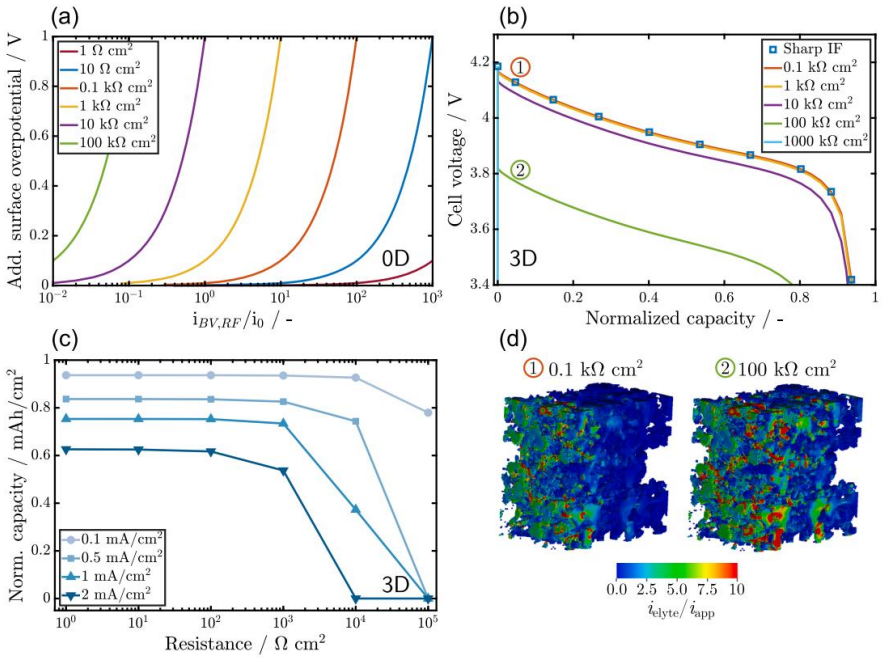


Abb. 19 Sensitivitätsanalyse des Filmmodells unter Berücksichtigung zusätzlicher ohmscher Beiträge an der CAM/SE-Grenzfläche. (a) Erforderliche zusätzliche Überspannungen zur Erzielung bestimmter Grenzflächenströme im 1D-Simulationsfall unter Berücksichtigung verschiedener Schichtwiderstände. (b) Einfluss des zusätzlichen Schichtwiderstands auf die Entladungskurve in einem 3D-Simulationsfall unter Verwendung der rekonstruierten Elektrode aus [Finsterbusch] bei einem Strom von 0,1 mA/cm2. (c) Einfluss des Filmwiderstands auf die normalisierte Kapazität bei Stromdichten von 0,1, 0,5, 1 und 2 mA/cm^2. (d) Stromverteilung in der SE-Phase der Verbundkathode bei t = 1s für RRF = 0,1 kΩ cm^2 bzw. RRF = 100 kΩ cm^2. Der Separator befindet sich auf der linken und der Stromkollektor auf der rechten Seite der abgebildeten Strukturen.

Auswirkung des ionischen und elektrischen Widerstandes

Abb. 19 zeigt die Auswirkung verschiedener lokaler Widerstände auf die lokale Überspannung. Es ist klar zu erkennen, dass für zunehmende Widerstände und Ströme die lokale Überspannung stark ansteigt. In einer 3D Geometrie sorgt dies für eine rapide Abnahme der Zellspannung und damit auch der resultierenden Kapazität. Bei sehr hohen Widerständen fällt die Spannung direkt unter die untere Abschaltspannung. Bei moderateren Strömen und Widerständen sorgen hohe lokale Überspannungen für eine Verteilung der lokalen Ströme auf eine größere Dicke der Elektrode. Dadurch werden aber längere Transportpfade im Elektrolyten zurückgelegt. Dies zeigt eindrücklich, dass die Kinetik am Interface auch starke Auswirkungen auf Transportprozesse hat. Dies macht es schwierig Verlustprozesse in der Praxis eindeutig zuzuordnen. Die Simulationen zeigen auch deutlich, dass zusätzliche ionische und elektrische Widerstände zwar die Zellspannung, aber nur in geringerem Umfang die Kapazität beeinflussen. Im Experiment wurden aber starke Auswirkungen auf beide Leistungsindikatoren beobachtet.

Auswirkung der Lithium Mobilität

Die Lithium Mobilität im Film beeinflusst die Konzentration an der Oberfläche des Films. Diese wird auf Basis der Bulk-Konzentration extrapoliert. In Abhängigkeit der Dicke des Films und der Mobilität steigt die Konzentration stark an (Abb. 20 a). Dies beeinflusst direkt die Gleichgewichtsspannung und damit die Ausnutzung des Aktivmaterials. Entsprechende Entladekurven sind in Abb. 20 b) gezeigt. Durch reduzierte Lithium Mobilität sinkt sowohl die Zellspannung, als auch die Kapazität (Abb. 20 c) der Elektroden. Dabei ist der Diffusionskoeffizient ein sensitiver Parameter. Bei höheren Werten nimmt die entnehmbare Kapazität stark ab. Die Auswirkungen auf die Lithium Verteilung sind auch in Abb. 20 d) gezeigt. Durch Abgleich mit dem Experiment scheint dieser Prozess die Kapazität der Batterien zu limitieren. Der geschätzte Diffusionskoeffizient ist im Bereich 1.55-1.65·10^{-14} cm^2/s.

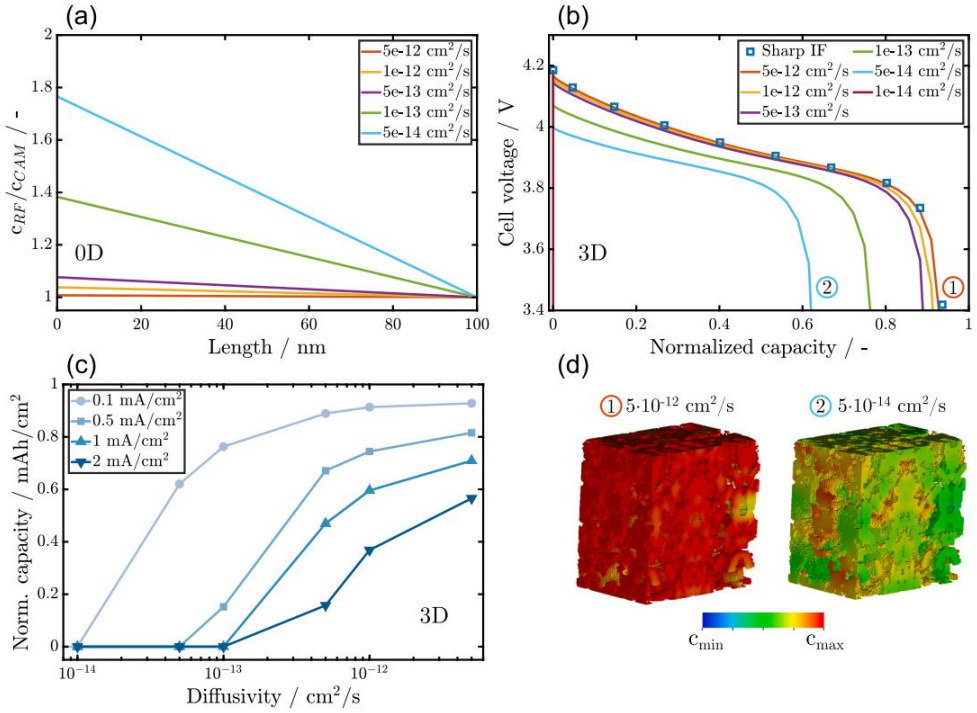


Abb. 20 Sensitivitätsanalyse des Filmmodells mit reduzierter Li-Ionen-Mobilität an der CAM/SE-Grenzfläche. (a) Auswirkung der Filmdiffusivität auf den Konzentrationsgradienten über einen 100 nm dicken Film, unter Berücksichtigung eines Grenzflächenstroms von i_{BV} = 0,01 mA/cm^2 während der Entladung. (b) Auswirkung der reduzierten Li-Ionen-Mobilität auf die Entladekurve in einer 3D Simulation bei einem Strom von 0,1 mA/cm2. (c) Normalisierte Kapazität versus Li-Ionen-Diffusivität im Film für Stromdichten zwischen 0,1 und 2 mA/cm^2 in einer 3D-Simulation. (d) Li-Ionen-Konzentration in der CAM-Phase nach der Entladung für D = 5·10^{-12} cm^2/s und D = 5·10^{-14} cm^2/s. Der Separator befindet sich auf der linken und der Stromkollektor auf der rechten Seite der abgebildeten Strukturen.

Anwendung der Modellentwicklung zur Beschreibung von Phasenumwandlungen

Nach Aufzeigung dieser prinzipiellen Eigenschaften des Modells wurde es auf die Beschreibung der Bildung einer Rocksalt-Phase angewendet. Dies ist insbesondere relevant für Ni-reiche Materialien, welche auch in FBII entwickelt wurden. Synergetische Arbeiten im Projekt

MiCha dienten dabei als Basis. Durch Weiterentwicklungen in FBII konnte sowohl an realen NMC811 Kathodenstrukturen als auch an Partikeln simuliert werden. Durch die Kopplung eines Wachstumsmodells mit dem bereits bestehenden Modell für resistive Schichten kann nun so die räumliche Verteilung und Entwicklung der Schichtdicke untersucht werden. Dies ermöglicht eine systematische Untersuchung des Wachstums für sowohl verschiedene Elektrodenstrukturen als auch verschiedene Transportparameter. Abb. 21 zeigt beispielhaft eine solche räumliche Verteilung. Der rechte Teil der Struktur (am Stromabnehmer) weist ein geringeres Schichtsickenwachstum auf als der Teil direkt am Separator (links). Zudem wird der Effekt der Mikrostruktur hinsichtlich der Partikelgrößen ersichtlich, da durch die stärkeren Konzentrationsgradienten in großen Partikeln ein stärkeres Schichtwachstum ausgelöst wird.

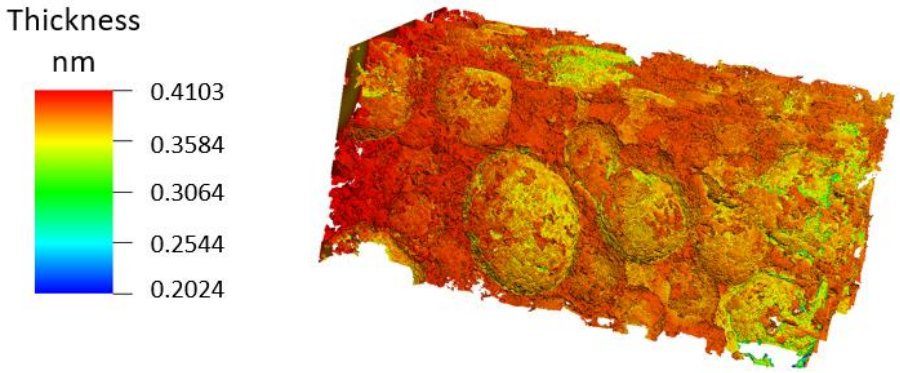


Abb. 21 Räumliche Verteilung der Schichtdicke des resistiven Films in realer Mikrostruktur

Mit dem Wachstumsmodell können auch resistive Schichten auf Partikeln untersucht werden. Beispielhaft ist in Abb. 22 ein rundes NMC811 Partikel dargestellt, das einer 1C CC-CV Ladung unterzogen wird. Das Wachstum wurde hier gezielt nur an manchen Kristalloberflächen angenommen, um den Effekt unterschiedlicher Partikelausrichtungen zu imitieren. Am Ende der CV Phase ist die Konzentration im äußeren Teil des Partikels insgesamt homogen, aber erkennbar geringer an Oberflächen, die ein resistives Filmwachstum besitzen. Im rechten Teil der Abbildung ist dieses Wachstum dargestellt. Auch hier zeigen sich Inhomogenitäten durch den Lithiierungsgrad im Partikel. Mithilfe des Modells können so in Zukunft Oberflächen hinsichtlich ihrer Stabilität, auch im Hinblick auf Coatings, untersucht werden.

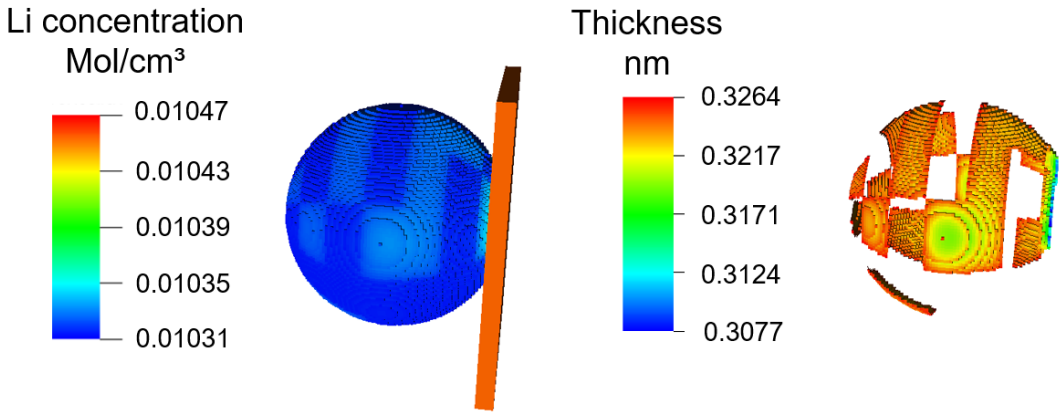


Abb. 22 . Simulation eines CCCV-Ladezyklus (1C) auf einem Partikel mit Wachstum auf manchen Aktivmaterialpartikeln.

AP 4.3 Strukturaufgelöste Untersuchung von Coatings und hybrider Zellkonzepte

Für die mikrostruktur-aufgelöste Simulation hybrider Zellkonzepte wurde das in AP 2 vorestellte Modell für Polymerelektrolyte umformuliert und in dem Simulationsframework BEST implementiert. Zudem in Kooperation mit der Hybridplattform damit begonnen neue Materialkonzepte auf der Basis gegrafteter Polymere zu untersuchen.

Entwicklung eines Simulationsframeworks für Hybridelektrolyte

Für den ersten Ansatz wurden die aus dem Modell hergeleiteten treibenden Kräfte in den in der Literatur gebräuchlichen thermodynamischen Faktor (TDF) eingebracht. Die einzelnen Beiträge zu diesen Kräften sind gegeben durch die Beiträge zur freien Energie. Im Gegensatz zum üblicherweise experimentell gemessenen TDF sind so die einzelnen Beiträge des TDF physikalisch motiviert. Erste Simulationsergebnisse einer Polymermatrix, in der LLZO Partikel mit einem Volumenanteil von ca. 10% und einem Partikeldurchmesser von 300 nm verteilt wurden sind in Abb. 23 gezeigt. Aufgrund der hohen Leitfähigkeit und des effizienten Ladungstransports in LLZO werden Li-Ionen unter Annahme eines geringen Ladungstransferwiderstands zwischen PEO und LLZO bevorzugt in den LLZO Partikeln transportiert.

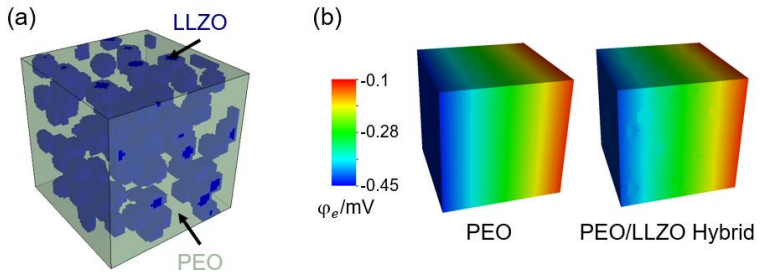


Abb. 23 (a) Simulationsgeometrie des PEO/LLZO Hybrid-Elektrolyten. (b) Potentialverteilung im Elektrolyten für PEO und den PEO/LLZO Hybriden bei Simulation eines Stroms von 0.1 mA/cm² in einem symmetrischen Zellsetup.

Untersuchung von Grafting in hybriden Elektrolytkonzepten

Auf der anderen Seite wurde in einem ähnlichen Setup die Auswirkung des Graftings von Polymerketten auf der Oberfläche von keramischen Partikeln untersucht. Dabei wurden die Partikel eingebettet in eine bulk PCL Matrix simuliert. Wir nehmen an, dass durch das Grafting eine besser leitfähige Hülle um die Partikel entsteht. Zusätzlich wurde untersucht, wie die Leitfähigkeit der keramischen Partikel die effektive Leitfähigkeit beeinflusst. Durch Abgleich mit den Messungen und über entsprechende Polymertheorie konnte die notwendige Leitfähigkeit des Films abgeschätzt werden. Weitere Untersuchungen, Modellentwicklungen und eine gemeinsame Publikation sind für den nächsten Berichtszeitraum geplant

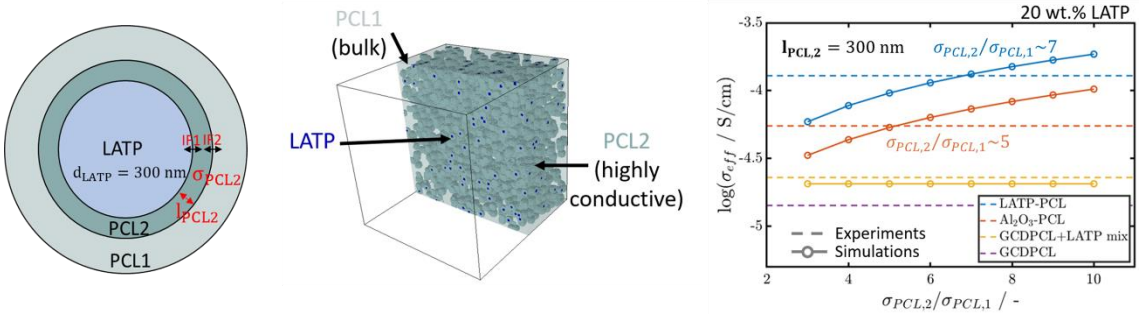


Abb. 24 a) Schematische Darstellung der leitfähigen Materialien und der Auswirkung des Graftings. b) Simulationsdomäne zur Berechnung der effektiven Leitfähigkeit. c) Effektive Leitfähigkeit der Probe. Gestrichelte Linien zeigen die Werte aus dem Experiment. Durchgezogene Linien mit offenen Kreisen sind Simulationsergebnisse.

Untersuchung hybrider Elektrolyte mit elektrischer Leitphase

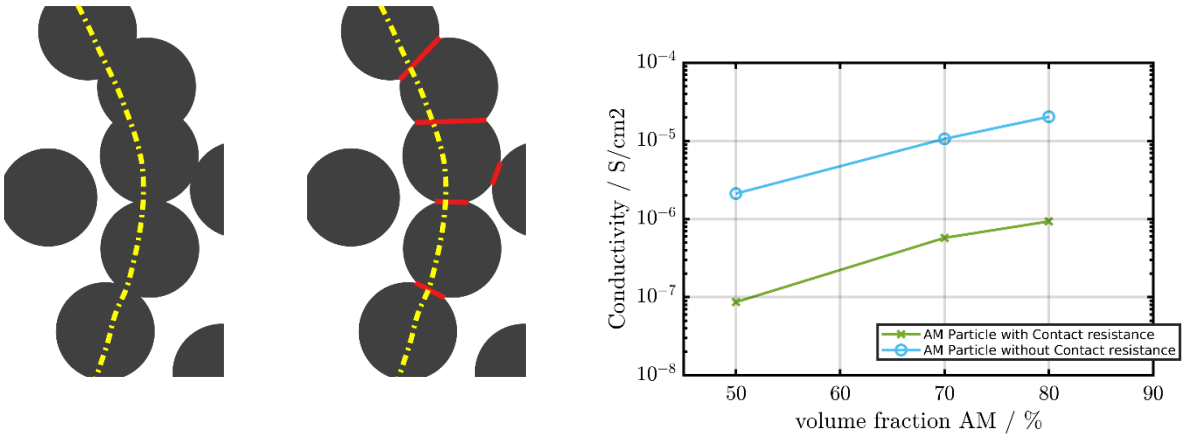
Die Ausbildung elektrischer Leitnetzwerke ist essentiell um die Kapazität der Zellen auszuschöpfen und die Ratenfähigkeit zu verbessern. Daher wurde auch an der Verbesserung der Beschreibung elektrischer Netzwerke gearbeitet. Die Arbeiten zielen auf die Beschreibung gemischt ionischer-elektrisch leitender Phasen in Kathodenstrukturen ab.

Die Sicherstellung eines guten elektrischen Leitnetzwerkes ist in Elektroden für Festkörperbatterien herausfordernd. Hier kann nicht auf gleiche Weise mit Leitadditiven wie Leitruß, wie bei Lithium-Ionen-Batterien mit flüssigen Elektrolyten üblich, gearbeitet werden. Aktuell werden verschiedene Möglichkeiten zur Verbesserung der elektrischen Kontaktierung verfolgt. Einer dieser Ansätze ist die Beimischung von „carbon nano tubes“ (CNTs) oder Kohlenstoffpartikeln zur Erzeugung einer Leitmatrix aus Leitadditiven und Festkörper-Elektrolyten. Um diese Untersuchungen mit akkuraten strukturaufgelösten elektrochemischen Simulationen unterstützen zu können, ist eine Abbildung der limitierenden Effekte bezogen auf die elektrische Leitfähigkeit relevant. Diese erweiterte Modellbeschreibung in Verbindung mit dessen Integration in das bestehende Simulationstool, war Teil der Arbeiten im letzten Berichtszeitraum. Diese sind im Folgenden kurz zusammengefasst.

Um Untersuchungen für die optimale Menge an Leitadditiven zu ermöglichen, ist die Beschreibung von Kontaktwiderständen zwischen Aktivmaterialpartikeln nötig. Der elektrische Kontaktwiderstand zwischen zwei Partikeln (a und b) wird über die entsprechende Kontaktfläche und den Kontaktwiderstand $\rho_{a,b}$ definiert. Der elektrische Stromfluss durch die Grenzfläche $\vec{j}_{a,b}$ wird um den Beitrag des Kontaktwiderstandes erweitert

$$\vec{j}_{a,b}^{CR} = -\left(\bar{\sigma}_{a,b} + \frac{\frac{h_a}{2}+\frac{h_b}{2}}{\rho_{a,b}}\right)\cdot\frac{\Phi_a-\Phi_b}{\frac{h_a}{2}+\frac{h_b}{2}}$$

Hierbei beschreibt $\bar{\sigma}_{a,b}$ das harmonische Mittel der Leitfähigkeiten der beiden Partikel: $\bar{\sigma}_{a,b} = \frac{h_a+h_b}{\frac{h_a}{\sigma_a}+\frac{h_b}{\sigma_b}}$. Abb. 25 a) zeigt den schematischen Verlauf eines elektrische Leitpfades durch ein Aktivmaterial ohne Kontaktwiderstände. In Abb. 25 b) sind zusätzlich die Bereiche mit Kontaktwiderständen markiert (rote Striche). Als erste Anwendung wurde der Einfluss der Menge an Aktivmaterial auf die effektive elektrische Leitfähigkeit untersucht. In Abb. 25 c) wird das Ergebnis für den Fall mit und ohne Kontaktwiderstand gezeigt. Die Simulationen ermöglichen damit eine verbesserte Abbildung gemischter Leitnetzwerke. Die Ergebnisse der Arbeiten wurden entsprechend publiziert.



a) Leitpfad (gelb) durch die Aktivmaterialphase (grau) ohne Kontaktwiderstände

b) Leitpfad (gelb) durch die Aktivmaterialphase (grau) mit Kontaktwiderstände (rot)

c) Vergleich zwischen der effektiven Leitfähigkeit für drei verschiedene Anteile an Aktivmaterial für mit und ohne Kontaktwiderstände zwischen den Partikeln.

Abb. 25 Abbildung 6: a) und b): Schematische Darstellung der Leitpfade. c) Effektive Leitfähigkeit für verschiedene Mengen an Aktivmaterial unter Variation des Kontaktwiderstandes

Quellen:

[1] Neumann, A., Hamann, T. R., Danner, T., Hein, S., Becker-Steinberger, K., Wachsman, E., & Latz, A. (2021). Effect of the 3D structure and grain boundaries on Lithium transport in garnet solid electrolytes. *ACS Applied Energy Materials*, *4*(5), 4786-4804.

[2] Steinrück, H.-G., *et al*. (2020). Concentration and velocity profiles in a polymeric lithium-ion battery electrolyte. *Energy Environ. Sci.*, *13*, 4312

[3] Thum, A., Diddens, D. & Heuer, A. (2021). Impact of Charged Surfaces on the Structure and Dynamics of Polymer Electrolytes: Insights from Atomistic Simulations. *J. Phys. Chem. C*, *125*, 25392−25403.

[4] Shull, K. R. & Kramer, E. J. (1990). Mean-Field Theory of Polymer Interfaces in the Presence of Block Copolymers. *Macromolecules 1990*, *23*, 4769-4779.

[5] Schammer, M., Latz, A. & Horstmann, B. (2022). The Role of Energy Scales for the Structure of Ionic Liquids at Electrified Interfaces: A Theory-Based Approach. *J. Phys. Chem. B*, *126*, 2761−2776

[6] Gostick, J. T. (2017). Versatile and efficient pore network extraction method using marker-based watershed segmentation. *Physical Review E*, *96*(2), 023307.

[7] Minnmann, P., Quillman, L., Burkhardt, S., Richter, F. H., & Janek, J. (2021). Editors' choice—quantifying the impact of charge transport bottlenecks in composite cathodes of all-solid-state batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, *168*(4), 040537.

[8] Finsterbusch, M., Danner, T., Tsai, C. L., Uhlenbruck, S., Latz, A., & Guillon, O. (2018). High capacity garnet-based all-solid-state lithium batteries: fabrication and 3D-microstructure resolved modeling. *ACS applied materials & interfaces*, *10*(26), 22329-22339.

[9] Vardar, G., Bowman, W. J., Lu, Q., Wang, J., Chater, R. J., Aguadero, A., ... & Yildiz, B. (2018). Structure, chemistry, and charge transfer resistance of the interface between Li7La3Zr2O12 electrolyte and LiCoO2 cathode. *Chemistry of Materials*, *30*(18), 6259-6276.

[10] Park, K., Yu, B. C., Jung, J. W., Li, Y., Zhou, W., Gao, H., ... & Goodenough, J. B. (2016). Electrochemical nature of the cathode interface for a solid-state lithium-ion battery: interface between LiCoO2 and garnet-Li7La3Zr2O12. *Chemistry of Materials*, *28*(21), 8051-8059.

[11] Kim, K. H., Iriyama, Y., Yamamoto, K., Kumazaki, S., Asaka, T., Tanabe, K., ... & Ogumi, Z. (2011). Characterization of the interface between LiCoO2 and Li7La3Zr2O12 in an all-solid-state rechargeable lithium battery. *Journal of Power Sources*, *196*(2), 764-767.

[12] A. De Gol, K. B. Dermenci, L. Farkas, M. Berecibar, Electro-Chemo-Mechanical Degradation in Solid-State Batteries: A Review of Microscale and Multiphysics Modeling. Adv. Energy Mater. 2024, 14, 2403255.

[13] Jong Seok Kim, Seungwon Jung, Hiram Kwak, Yoonjae Han, Suhwan Kim, Jongwoo Lim, Yong Min Lee, & Yoon Seok Jung (2023). Synergistic halide-sulfide hybrid solid electrolytes for Ni-rich cathodes design guided by digital twin for all-solid-State Li batteries*. Energy Storage Materials, 55, 193-204.*

[MS2022] *Schammer et al. J. Phys. Chem. B* 2022, 126, 2761−2776