

3D-Mikrostrukturanalyse von Elektroden in Lithium-Ionen-Batterien

Benedikt Prifling¹, Orkun Furat¹, Denny Schmidt², Henning Markötter³, Ingo Manke³, Timo Bernthaler⁴, Volker Knoblauch⁴, Volker Schmidt¹

1: Institut für Stochastik, Universität Ulm, 89069 Ulm, Deutschland

2: Robert Bosch GmbH, 70442 Stuttgart, Deutschland

3: Institut für Angewandte Materialforschung, Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, 14109 Berlin, Deutschland

4: Institut für Materialforschung, Hochschule Aalen, 73430 Aalen, Deutschland

Abstrakt

Die Mikrostruktur der Elektroden in Lithium-Ionen-Batterien beeinflusst die elektrochemischen Eigenschaften der Batterien stark. Deshalb kann eine detaillierte Mikrostrukturanalyse wertvolle Beiträge zur Entwicklung optimierter Lithium-Ionen-Batterien leisten. In diesem Artikel werden acht unterschiedlich stark kompaktierte Kathoden betrachtet. Dabei wird erläutert, wie der Zusammenhang zwischen dem Kompaktierungsgrad und der resultierenden Mikrostruktur mit Hilfe von Strukturkenngößen quantifiziert werden kann, wobei letztere mittels tomographischer Bilddaten bestimmt werden. Zur quantitativen Analyse des Zusammenhangs zwischen diversen Strukturkenngößen werden parametrische Copula-Verteilungen verwendet.

Motivation

Die gesellschaftliche und technologische Bedeutung von Lithium-Ionen-Batterien wächst stetig, da sich durch die große Bandbreite an Elektrodenmaterialien und ihre hervorragenden elektrochemischen Eigenschaften eine Vielzahl an möglichen Anwendungsbereichen ergibt. Unter anderem werden Lithium-Ionen-Batterien aufgrund ihrer besonders hohen Energiedichte in Hybrid- und Elektrofahrzeugen sowie in zahlreichen portablen Elektrogeräten als Energiespeicher eingesetzt. Außerdem eignen sich Lithium-Ionen-Batterien hervorragend als stationäre Stromspeicher, um beispielsweise nicht unmittelbar benötigten Strom aus Photovoltaik-Anlagen zwischenzuspeichern [1].

Da die Funktionalität einer Batterie maßgeblich von der Morphologie der Elektroden beeinflusst wird, kann die Mikrostrukturanalyse der Elektroden zu einem tieferen Verständnis der Funktionsweise führen und damit die Optimierung von Lithium-Ionen-Batterien erleichtern. Darüber hinaus ist die statistische Analyse der Mikrostruktur eine wesentliche Grundlage, um stochastische 3D-Strukturmodelle an tomographische Bilddaten anzupassen und auf diese Weise Methoden für das virtuelle Testen von Batteriematerialien zu entwickeln [2-6].

Ein wesentlicher Schritt in der kommerziellen Elektrodenherstellung ist das sogenannte Kalandrieren, wobei die Probe je nach Kompaktierungsgrad unterschiedlich stark verdichtet wird. In diesem Artikel betrachten wir acht unterschiedlich stark kompaktierte Kathoden (0 MPa bis 1000 MPa), wobei als

Aktivmaterial das Metalloxid $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, kurz NCM, verwendet worden ist [7]. Die NCM-Partikel bilden ein geometrisch komplexes Partikelsystem, siehe Abb. 2, welches im Folgenden analysiert wird.

Datenvorverarbeitung

Eine wichtige Grundlage der 3D-Mikrostrukturanalyse war die Vermessung aller Proben mittels Synchrotron-Tomographie [8]. Hierfür wurden die acht Proben in zwei Stapel mit je vier Proben aufgeteilt (siehe Abb. 1) und an der Beamline BESSY II in Berlin vermessen. Die daraus resultierenden 3D-Graustufenbilder wurden anschließend mit einem globalen Schwellenwert binarisiert, sodass zwischen NCM-Partikeln (weiß) und dem sonstigen Volumen bestehend aus Binder, Leitadditiven und Porenraum (schwarz) unterschieden werden kann.

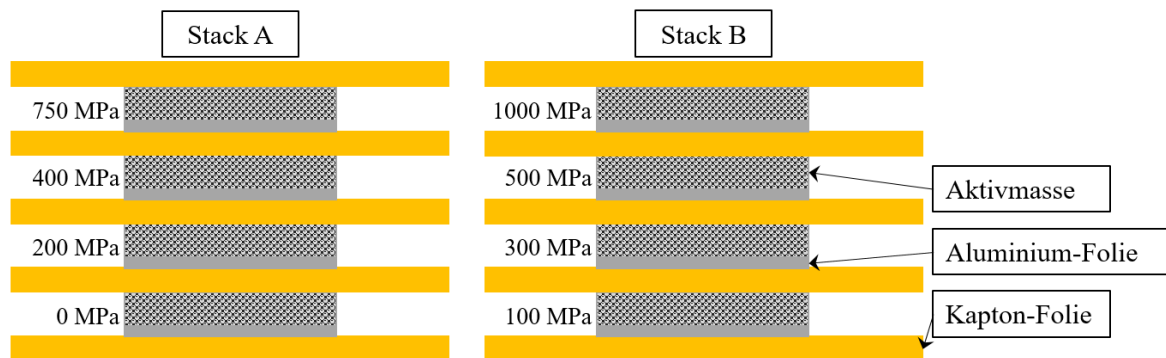


Abbildung 1: Probenpräparation für die Synchrotron-Messung [8].

Um partikelbezogene Kenngrößen, wie beispielsweise die Partikelgrößenverteilung, bestimmen zu können, ist eine Einzelpartikel-Segmentierung notwendig. Hierfür wurde in [8] ein modifizierter Wasserscheiden-Algorithmus verwendet. Die Resultate dieser Datenvorverarbeitung sind durch 2D-Querschnitte in Abb. 2 visualisiert.

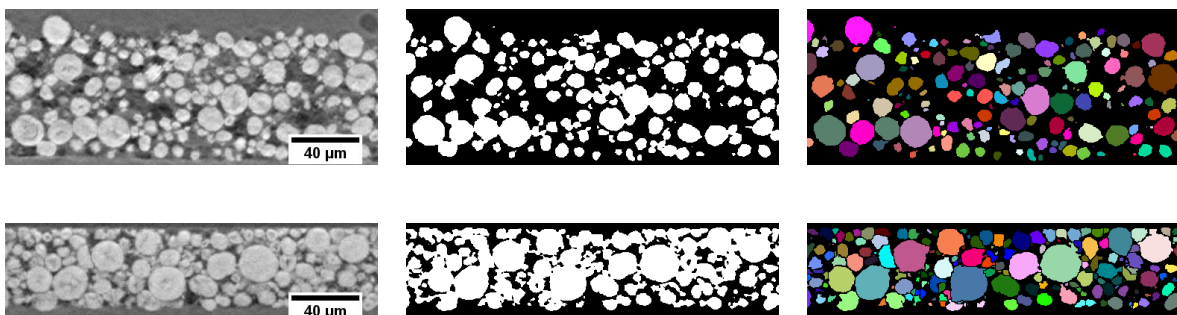


Abbildung 2: Links: Graustufenbild. Mitte: Binärbild. Rechts: Einzelpartikel-Segmentierung. 0 MPa (obere Reihe) und 1000 MPa (untere Reihe).

3D-Mikrostrukturanalyse der tomographischen Bilddaten

Basierend auf den vorverarbeiteten tomographischen 3D-Bilddaten ist es nun möglich, den Einfluss des Kompaktierungsgrades auf die Mikrostruktur der Kathode zu quantifizieren. In Abb. 3 wird gezeigt, wie die mittlere Schichtdicke mit zunehmendem Kompressionsgrad abnimmt, was zu einer Zunahme des NCM-Volumenanteils führt. Diese beiden Kenngrößen können darüber hinaus mit experimentell gemessenen Werten (rot) verglichen werden. Außerdem erlaubt die Analyse der 3D-Bilddaten die Bestimmung von Kenngrößen, die nicht durch Laborexperimente ermittelt werden können. Dazu zählen beispielsweise die spezifische Oberfläche der NCM-Phase und die Konstriktivität des Porenraumes, die die Morphologie des Porenraumes hinsichtlich Engstellen charakterisiert. In Abb. 3 wird auch die Partikelgrößenverteilung der NCM-Partikel visualisiert, die nur in geringem Maße vom Kompressionsgrad beeinflusst wird. Bezüglich weiterer Details zur statistischen Analyse der tomographischen Bilddaten verweisen wir auf [8].

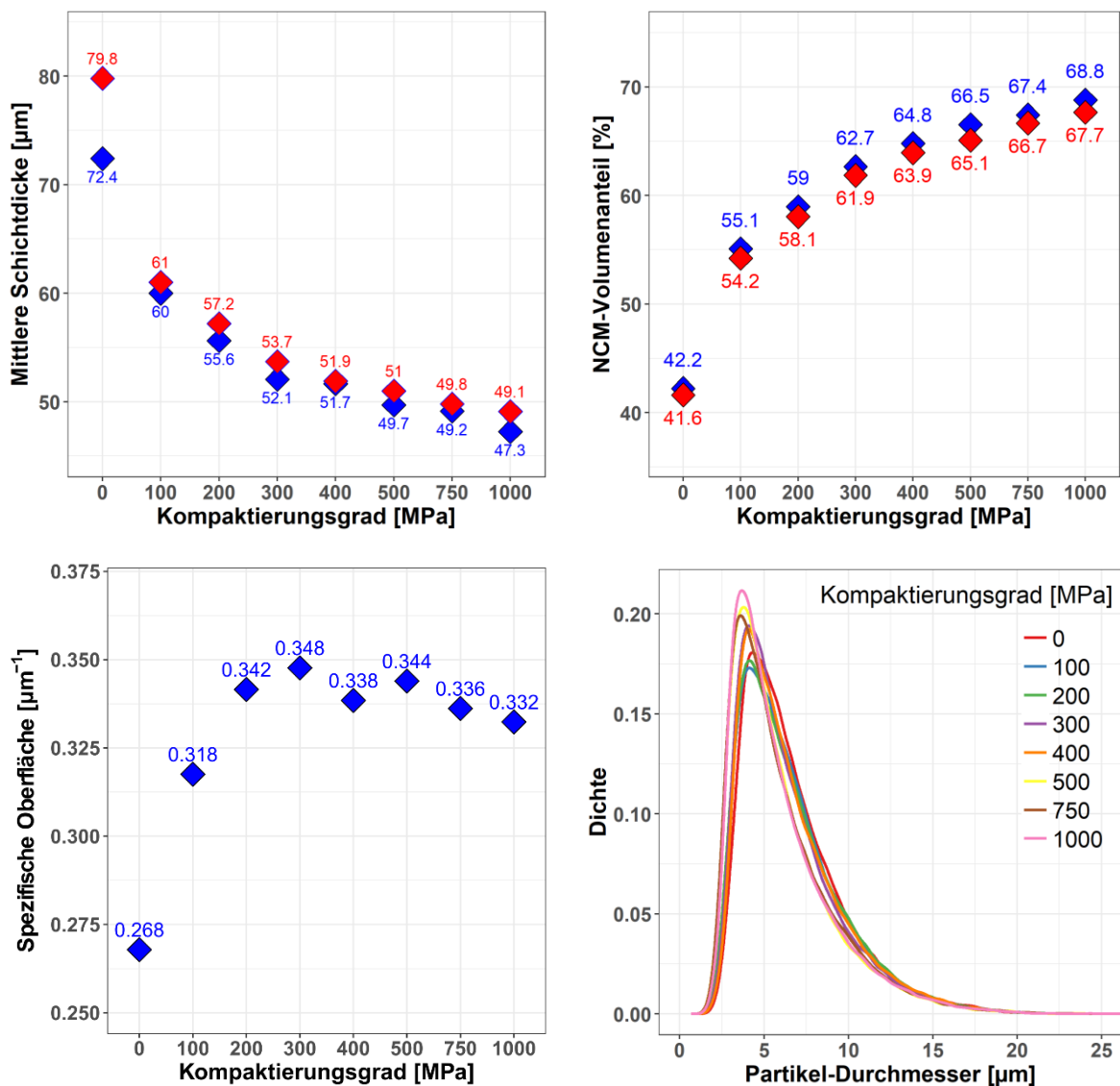


Abbildung 3: Mittlere Schichtdicke (links oben), NCM-Volumenanteil (rechts oben), spezifische Oberfläche der NCM-Partikel (links unten) und Partikelgrößen-

verteilung (rechts unten) in Abhängigkeit des Kompaktierungsgrades [8].

Modell-basierte Vorhersage von Kenngrößenverteilungen

Wir betrachten nun die Sphärizitätsverteilungen der Partikel in Abhängigkeit des Kompaktierungsgrades, siehe Abb. 4 links. Offensichtlich weichen diese Verteilungen stark von der Normalverteilung ab, weshalb ein anderer Verteilungstyp, und zwar die so genannte Burr-Verteilung zur Modellierung verwendet wird [8]. Für jeden Kompaktierungsgrad werden die drei Parameter der Burr-Verteilung geschätzt. Mit Hilfe von klassischer Regressionsanalyse können anschließend alle Parameter und somit die gesamte Sphärizitätsverteilung für einen beliebigen Kompressionsgrad vorhergesagt werden. Um diesen prädiktiven Ansatz zu validieren, wurde die 400MPa-Probe nicht in die Regressionsanalyse einbezogen. Dadurch kann die aus den Bilddaten ermittelte Sphärizitätsverteilung der 400MPa-Probe mit der Vorhersage verglichen werden, siehe Abb. 4 rechts.

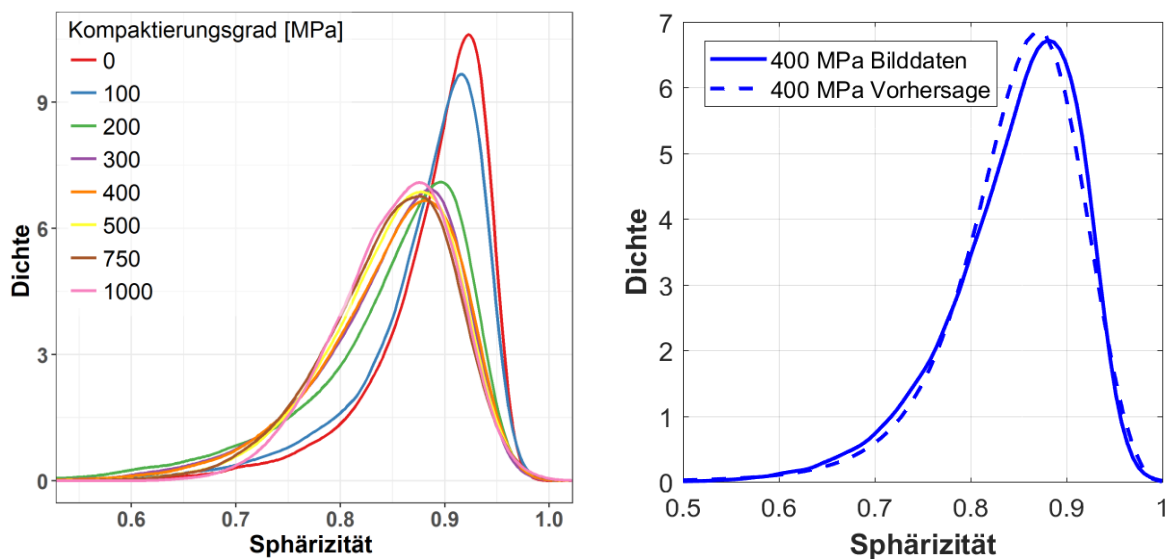


Abbildung 4: Links: Sphärizitätsverteilung in Abhängigkeit des Kompaktierungsgrades. Rechts: Vergleich zwischen Vorhersage und aus Bilddaten bestimmter Sphärizitätsverteilung für die 400MPa-Probe [8].

Korrelationsanalyse mit parametrischen Copula-Verteilungen

Bei der Strukturanalyse der kompaktierten Kathoden haben wir bisher die (eindimensionalen) Größen- und Formverteilungen der Aktivpartikel jeweils separat betrachtet, siehe Abb. 3 und 4. Die Kenntnis von eindimensionalen Verteilungen liefert jedoch keine Information über die Korrelation zwischen den einzelnen Kenngrößen. Deshalb werden in der Literatur auch mehrdimensionale (gemeinsame) Kenngrößenverteilungen betrachtet, durch die Zusammenhänge zwischen Kenngrößen beschrieben werden können. Ein klassischer Ansatz zur Modellierung von korrelierten Kenngrößen sind mehrdimensionale Normalverteilungen. Diese haben jedoch den Nachteil, dass die betrachteten Kenngrößen normalverteilt sein müssen, was nicht immer der Fall ist. Daher verwenden wir so genannte

parametrische Copulas [9], um auch bei beliebigen Kenngrößenverteilungen, die gemeinsame mehrdimensionale Verteilung modellieren zu können. In Abb. 5 (links) ist die gemeinsame empirische Verteilung von Sphärizität und Volumen der Partikel in der 200MPa-Probe visualisiert. Außerdem wird in Abb. 5 (rechts) der Fit mit einer parametrischen Copula-Verteilung gezeigt, die sieben Parameter hat (jeweils drei für die beiden 1D-Kenngrößenverteilungen und ein Parameter für die Copula-Funktion). Dieses Verfahren erlaubt es, komplexe mehrdimensionale Verteilungen auf wenige Parameter zu reduzieren, wodurch es ermöglicht wird, Änderungen der mehrdimensionalen Verteilungen in Abhängigkeit des Kompressionsgrades quantitativ zu erfassen.

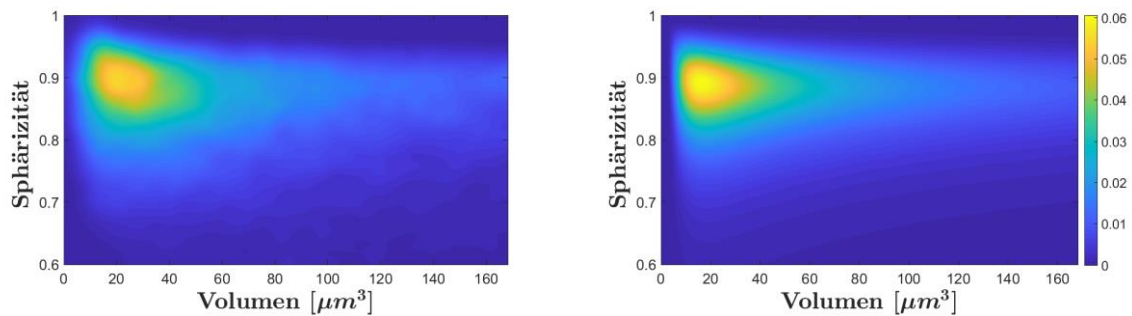


Abbildung 5: Links: Empirische gemeinsame Verteilung von Sphärizität und Partikelvolumen für die 200MPa-Probe. Rechts: Darstellung durch eine parametrische Copula-Verteilung.

Literaturverzeichnis

- [1] Korthauer, R., Hrsg., Handbuch Lithium-Ionen-Batterien, Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, 2013
- [2] Westhoff, D., Manke, I., Schmidt, V.: "Generation of virtual lithium-ion battery electrode microstructures based on spatial stochastic modeling", Computational Materials Science, 151, 2018, p. 53-64
- [3] Feinauer, J., Brereton, T., Spetl, A., Weber, M., Manke, I., Schmidt, V.: "Stochastic 3D modeling of the microstructure of lithium-ion battery anodes via Gaussian random fields on the sphere", Computational Materials Science, 109, 2015, p. 137-146
- [4] Westhoff, D., Feinauer, J., Kuchler, K., Mitsch, T., Manke, I., Hein, S., Latz, A., Schmidt, V. "Parametric stochastic 3D model for the microstructure of anodes in lithium-ion power cells", Computational Materials Science, 126, 2017, 453-467
- [5] Kuchler, K., Westhoff, D., Feinauer, J., Mitsch, T., Manke, I., Schmidt, V.: "Stochastic model for the 3D microstructure of pristine and cyclically aged cathodes in Li-ion batteries", Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 26, 2018, p. 035005
- [6] Hein, S., Feinauer, J., Westhoff, D., Manke, I., Schmidt, V., Latz, A.: "Stochastic microstructure modeling and electrochemical simulation of lithium-ion cell anodes in 3D", Journal of Power Sources, 336, 2016, p. 161-171
- [7] Schmidt, D., Kamlah, M., Knoblauch, V.: "Highly densified NCM-cathodes for high energy Li-ion batteries: Microstructural evolution during densification and its

influence on the performance of the electrodes“, Journal of Energy Storage, 17, 2018, p. 213-223

[8] Kuchler, K., Prifling, B., Schmidt, D., Markötter, H., Manke, I., Bernthaler, T., Knoblauch, V., Schmidt, V.: “Analysis of the 3D microstructure of experimental cathode films for lithium-ion batteries under increasing compaction“, Journal of Microscopy, to appear

[9] Spettl, A., Klingner F., Dosta, M., Heinrich, S., Schmidt, V.: “Copula-based approximation of particle breakage as link between DEM and PBM“, Computers & Chemical Engineering 99, 2017, p. 158-170