

# Analyse, Modellierung und Simulation von tomographischen Bilddaten für die 3D Mikrostruktur von Elektrodenmaterial in Lithium-Ionen-Batterien

Daniel Westhoff, Klaus Kuchler, Julian Feinauer, Lukas Petrich, Volker Schmidt  
Institut für Stochastik, Universität Ulm

## 1 Einleitung

Lithium-Ionen-Batterien erlangen eine stetig wachsende Bedeutung in verschiedenen Bereichen des täglichen Lebens. Hieraus erwächst die Notwendigkeit, die derzeit vorliegenden Batterie-Materialien weiter zu verbessern. Dabei müssen insbesondere Zusammenhänge zwischen der 3D Mikrostruktur und den makroskopischen Eigenschaften der Materialien aufgeklärt und quantifiziert werden [1]. Reale Laborexperimente sind jedoch sehr aufwändig hinsichtlich Zeit und Kosten. Deshalb ist es sinnvoll, stochastische Mikrostrukturmodelle zu entwickeln, die zunächst mittels tomographischer Bilddaten kalibriert werden und die dann dafür verwendet werden können, mit modellbasierter Computersimulation ein breites Spektrum von virtuellen Mikrostrukturen in 3D zu generieren sowie deren makroskopische (Nutzungs-) Eigenschaften zu testen. Auf diese Weise können 3D Mikrostrukturen mit optimierten Eigenschaften bestimmt bzw. Strukturierungsempfehlungen erarbeitet werden, um die Entwicklung neuer, verbesserter Materialien möglichst effizient zu gestalten.

Die Entwicklung von elektrochemischen Simulationsmodellen begann mit den bahnbrechenden Arbeiten der Gruppe von J. Newman [2], wobei jedoch die Details der Zell-Geometrie weitgehend ausgeblendet werden und lediglich stark aggregierte (gemittelte) Kenngrößen der 3D Mikrostruktur wie die Porosität von Elektrodenmaterialien bzw. die mittlere Partikelgröße berücksichtigt werden. In diesem Beitrag wird ein Überblick über die Ergebnisse gegeben, die wir in den letzten Jahren an der Universität Ulm mit der Methodik des virtuellen Materialtestens auf der Basis stochastischer Mikrostrukturmodelle erzielt haben. Dabei wird insbesondere gezeigt, welche Vorteile die Verknüpfung von hochaufgelöster tomographischer Bildgebung mit stochastischer 3D Strukturmodellierung und numerischer Modellierung bzw. Simulation von Materialeigenschaften besitzt, vgl. auch [3]. Wir demonstrieren dies am Beispiel der stochastischen Modellierung von Aktivpartikel-Systemen der Anoden von Energiezellen [4,5] bzw. Leistungszellen [6] in Lithium-Ionen-Batterien. Darüber hinaus zeigen wir, dass unser Ansatz auch zur stochastischen Modellierung der 3D Mikrostruktur von Aktivpartikel-Systemen in Kathoden-Materialien geeignet ist [7], obwohl sich die Formen der Metalloxid-Partikel in Kathoden deutlich von den Formen der Graphit-Partikel in Anoden unterscheiden. Außerdem diskutieren wir Phänomene der strukturellen Materialalterung in Batterieelektroden, die z.B. durch Partikelbruch bzw. Rissbildungen hervorgerufen werden [8-10].

## 2 Darstellung von Partikeln durch sphärische harmonische Funktionen

Zur Vorbereitung der stochastischen 3D Modellierung von Aktiv-Partikelsystemen wurde eine Methodik entwickelt, um die einzelnen Partikel jeweils mittels sphärischer harmonischer Funktionen zu beschreiben [11]. Dabei wird vorausgesetzt, dass sich die Partikel durch so genannte sternförmige Mengen darstellen lassen, d.h., jedes Einzelpartikel wird durch eine Radius-Funktion dargestellt, die auf der dreidimensionalen Einheitssphäre definiert ist und die richtungsabhängigen Abstände vom Schwerpunkt zum Rand des Partikels beschreibt. Auf diese Weise können die Partikel, die in den tomographischen Bilddaten zunächst voxelbasiert gegeben sind, durch gitterfreie Vektordaten dargestellt werden. Dies bietet einen wesentlichen Effizienzgewinn, weil z.B. die spezifische Oberfläche sowie weitere Strukturkenngößen des Partikelsystems als auch der Einzelpartikel analytisch berechnet werden können. Theoretisch beruht die Darstellung der Partikel durch

sphärische harmonische Funktionen auf einer unendlichen Reihenentwicklung. Dabei wird jedoch bei der konkreten Berechnung die Reihenentwicklung ab einem gewissen Parameter  $L$  abgebrochen. Die sphärischen harmonischen Funktionen sind hierarchisch geordnet, d.h., Funktionen geringerer Ordnung beschreiben rauere Formmerkmale, während feinere Formen durch Funktionen höherer Ordnung beschrieben werden. Die Wahl von  $L$  beeinflusst deshalb sowohl die Genauigkeit der Approximation als auch die Glättung der Partikel, vgl. hierzu Abbildung 1. Anschließend wird an die Koeffizienten-Vektoren der Reihenentwicklung eine multivariate Normalverteilung gefittet, durch die dann ein stochastisches Einzelpartikel-Modell gegeben ist.

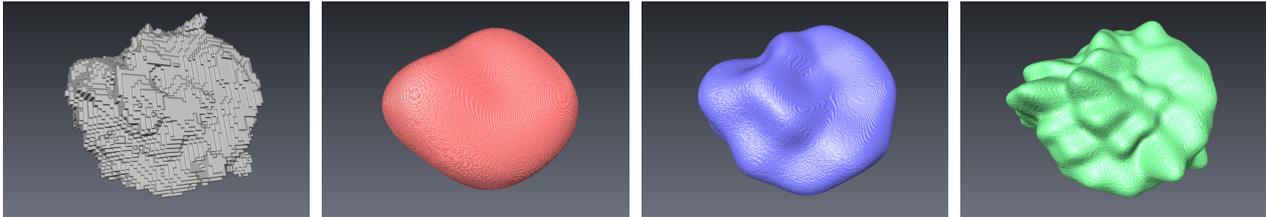


Abbildung 1. Von links nach rechts: Voxelbasierte Partikeldarstellung, Darstellung durch sphärische harmonische Funktionen mit Parameter  $L = 4$ ,  $L = 10$  bzw.  $L = 20$  [11].

### 3 Stochastisches 3D Strukturmodell für Aktivpartikel-Systeme

#### 3.1 Graphitpartikel in Anoden von Energiezellen

Basierend auf der parametrischen Darstellung für Partikel, die in Abschnitt 2 erläutert wurde, ist ein parametrisches stochastisches 3D Modell für die Mikrostruktur von Graphit-Anoden in Energiezellen entwickelt worden [4]. Dabei wird wie folgt vorgegangen. Zunächst werden durch die Polytope eines Laguerre-Mosaiks [12] die Position, ungefähre Größe und Form jedes Partikels definiert. Ein zufälliger Graph, dessen Knotenmenge den Mittelpunkten der Polytope entspricht, beschreibt dann die Konnektivität der Partikel, wobei vollständige Konnektivität des Partikelsystems garantiert wird. Danach wird in jedem Laguerre-Polytop mit dem stochastischen Einzelpartikel-Modell, vgl. Abschnitt 2, ein Partikel simuliert, welches die Konnektivitätsbedingungen zu den benachbarten Partikeln erfüllt. Mit einer anschließenden morphologischen Glättung wird auch Binder und Leitruß in die Modellierung einbezogen. Eine Übersicht über die einzelnen Schritte des Simulationsalgorithmus ist in Abbildung 2 gegeben.

#### 3.2 Kalibrierung und Validierung des Strukturmodells

Die Parameter des stochastischen Strukturmodells wurden an tomographische Bilddaten angepasst. Der visuelle Vergleich von tomographischen und simulierten Daten zeigt eine sehr hohe strukturelle Ähnlichkeit, vgl. Abbildung 3.

Anschließend wurde das Modell mithilfe verschiedener struktureller Kenngrößen validiert. Die Validierung beruht dabei auf dem Durchschnitt von 50 simulierten Strukturen bzw. von 50 zufällig ausgewählten Ausschnitten aus den tomographischen Daten. Dabei ergab sich, dass Porosität und spezifische Oberfläche der simulierten Daten sehr gut zu den entsprechenden Kenngrößen der experimentellen Daten passen. Als Beispiele für detailliertere strukturelle Kenngrößen sind in Abbildung 4, die sphärische Kontaktverteilungsfunktion und die Verteilung der (lokalen) geometrischen Tortuosität für experimentelle und virtuelle Strukturen geplottet. Dabei gibt der Wert  $H(r)$  der sphärischen Kontaktverteilungsfunktion (von der Poren- zur Graphitphase) die Wahrscheinlichkeit an, dass der minimale Abstand eines zufällig ausgewählten Porenvoxels zur Graphitphase nicht größer als  $r$  ist. Die geometrische Tortuosität beschreibt das Verhältnis der kürzesten Weglängen durch den Porenraum des Materials zur Materialdicke. Hier gibt es zwar gewisse Abweichungen, allerdings überschneiden sich die Bereiche zwischen den 5%- und 95%-

Quantilen fast vollständig, so dass noch von einer guten Übereinstimmung gesprochen werden kann. Insgesamt ist das Modell also in der Lage, die strukturellen (und transportrelevanten) Eigenschaften der tomographischen Daten abzubilden.

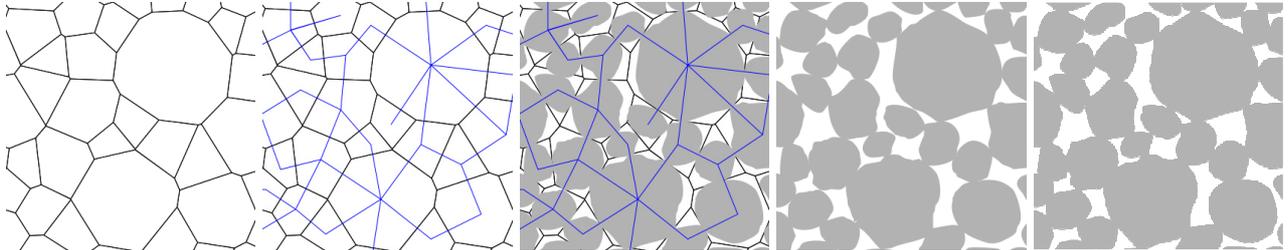


Abbildung 2. Übersicht über den Simulationsalgorithmus. Von links nach rechts: Laguerre-Mosaik, Konnektivitätsgraph, Einzelpartikel eingefügt, Laguerre-Mosaik und Konnektivitätsgraph entfernt, Partikelsystem morphologisch geglättet [4].

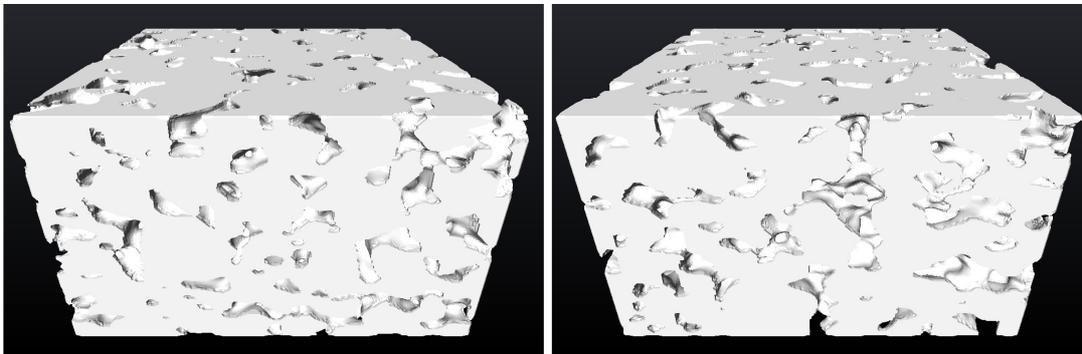


Abbildung 3. Ausschnitt aus tomographischen (links) und simulierten (rechts) Bilddaten. [4]

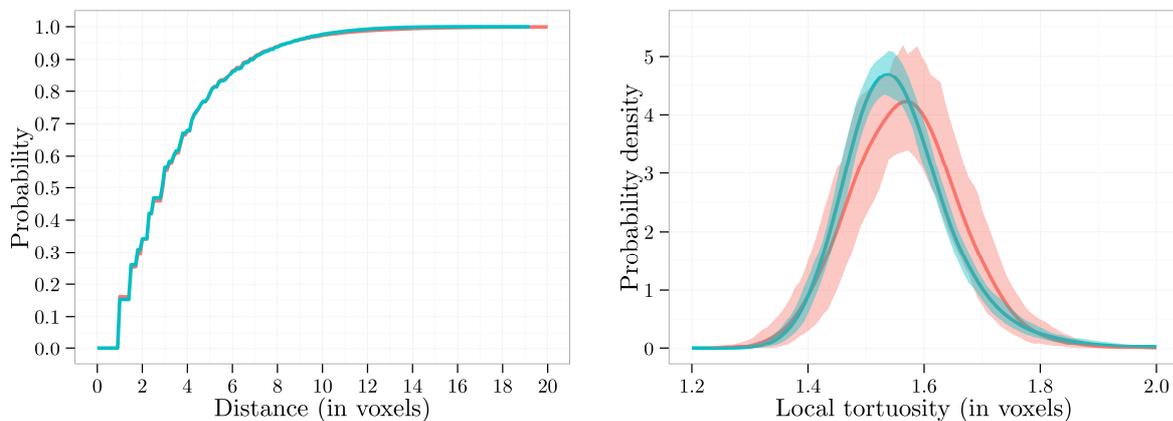


Abbildung 4. Links: sphärische Kontaktverteilungsfunktion; rechts: geometrische Tortuosität. Rot: experimentelle Daten; blau: simulierte Daten. Bei der geometrischen Tortuosität wurden zusätzlich die 5%- und 95%-Quantile eingezeichnet [4].

Realisierungen des stochastischen Strukturmodells werden anschließend als Input für die Validierung des Modells bezüglich physikalischer Kenngrößen verwendet [5]. Dabei wurden je 20 experimentelle und virtuelle Strukturen betrachtet. Die ortsaufgelösten Ergebnisse bzgl. Konzentration im Elektrolyt, Stromdichte, Teilchenstrom und Überspannung zeigen eine gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und virtuellen Strukturen, vgl. Abbildung 5.

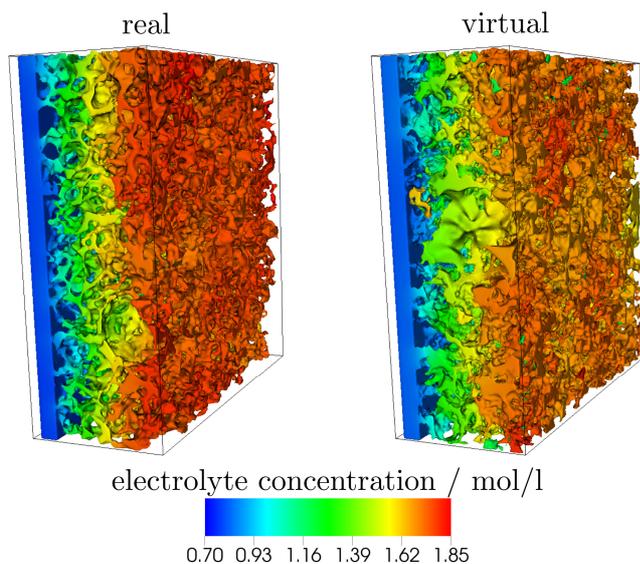


Abbildung 5. Konzentrationsverteilung im Elektrolyt für experimentelle und virtuelle Daten [5].

## 4 Erweiterungen und Anwendungen des stochastischen Strukturmodells

### 4.1 Strukturmodell für Aktivpartikel-Systeme in Anoden von Leistungszellen

Die Aktivpartikelsysteme von Leistungszellenanoden weisen im Gegensatz zu Energiezellenanoden einen deutlich geringeren Volumenanteil der Partikelphase auf, vgl. Abbildung 6. Deshalb lässt sich das in Abschnitt 3 vorgestellte Strukturmodell nicht direkt für Leistungszellen anwenden. Zur Erinnerung: Das in Abschnitt 3 erläuterte Modell für die Energiezelle unterteilt zunächst den Raum in konvexe Polytope und legt dann Partikel in diese Polytope. Dabei kann die Konnektivität der Partikel nur gewährleistet werden, wenn diese einen angemessen großen Teil “ihres” Polytops ausfüllen, vgl. Abbildung 2. Wenn die Partikel nun nur einen kleineren Anteil ihrer Polytope ausfüllen dürfen, ist es im Allgemeinen nicht mehr möglich, alle Randbedingungen, die durch den Konnektivitätsgraphen gegeben sind, in sinnvoller Weise zu erfüllen. Daher werden in dem erweiterten Modell für Leistungszellen nun nicht mehr in alle Polytope Partikel gelegt, sondern auch Leerpolytope erzeugt [6]. Dabei wird natürlich die Konnektivität der Partikelphase trotzdem gewährleistet, vgl. Abbildung 6 (rechts), wo Leerpolytope von den in rot markierten Punkten erzeugt werden, und Partikelpolytope von blauen Punkten.

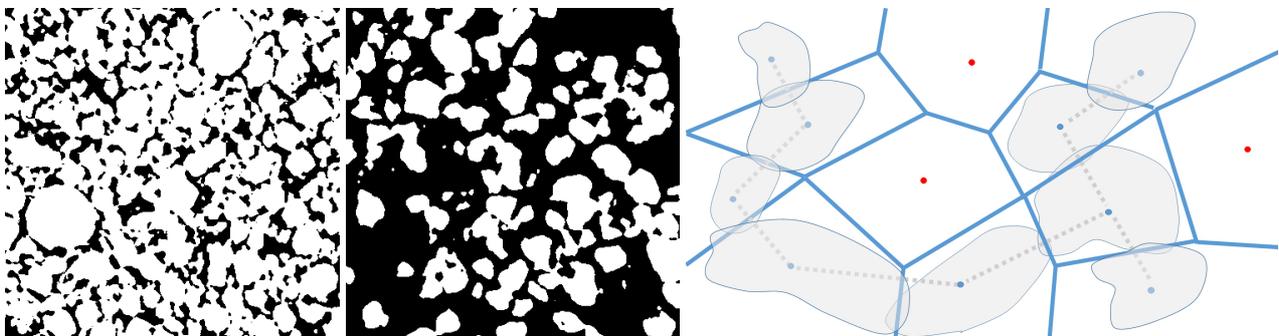


Abbildung 6. Links: 2D Schnitt der Mikrostruktur einer Energiezelle; Mitte: 2D Schnitt der Mikrostruktur einer Leistungszelle; Rechts: Modellierungsidee für die Anodenmorphologie einer Leistungszelle [6].

### 4.2 Strukturmodell für Aktivpartikel-Systeme in Kathoden

Die in den Abschnitten 3.1 und 4.1 erläuterten Anodenmodelle lassen sich so weiterentwickeln, dass auch die 3D Morphologie von Aktivpartikel-Systemen in Kathodenmaterialien dargestellt werden

kann, obwohl sich die Formen der Metalloxid-Partikel in Kathoden deutlich von den Formen der Graphit-Partikel in Anoden unterscheiden. Insbesondere sind die Metalloxid-Partikel deutlich sphärischer als die Graphitpartikel. So wie im Leistungszellenmodell werden auch im Kathodenmodell Leerpolytope erzeugt. Durch eine Modifikation des Algorithmus wird jedoch sichergestellt, dass bereits die Polytope eine Form haben, in die nahezu sphärische Partikel gut eingebettet werden können. Des Weiteren wird der Parameter  $L$  der Spherical-Harmonics-Reihenentwicklung flexibel gewählt, um bei wenigen Konnektivitätsbedingungen möglichst glatte Partikel-Oberflächen zu erhalten, aber bei vielen Konnektivitätsbedingungen diese immer noch erfüllen zu können [7]. In Abbildung 7 ist ein Ausschnitt aus tomographischen Bilddaten zusammen mit einer entsprechend simulierten Struktur dargestellt. Die Validierung anhand morphologischer Bildkenngrößen zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen tomographischen und simulierten Partikelsystemen. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass sich das Modell durch eine geeignete Wahl der Parameter an Kathodenstrukturen sowohl für neuwertige als auch gealterte Kathoden anpassen lässt [7].

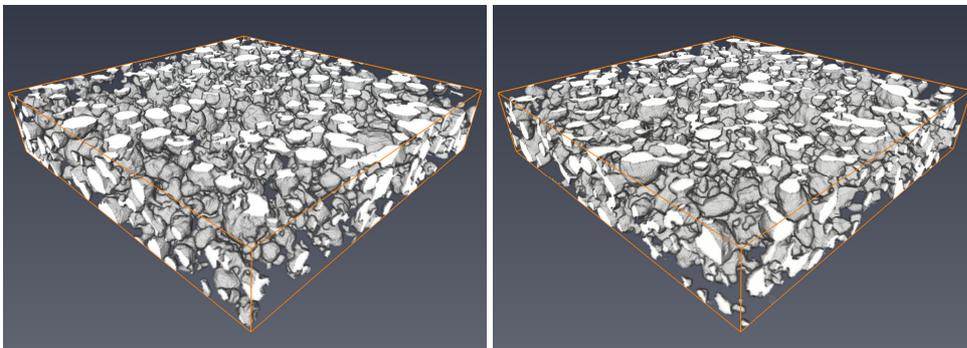


Abbildung 7. Links: Ausschnitt aus den Originaldaten einer Kathode; Rechts: Realisierung einer virtuellen Kathodenmikrostruktur [7].

### 4.3 Algorithmen zur Erkennung von Partikelbruch bzw. Rissbildungen

In weiteren Studien sind Verformungen einzelner Partikel bei Be- bzw. Entladung [8] sowie Partikelbruch bzw. Rissbildungen [9,10] betrachtet worden. So wurden in [9,10] Partikel untersucht, die auseinandergebrochen sind oder innere Risse aufweisen. Dies ist z.B. wichtig, um die Modellierung auf weitere Szenarien auszudehnen. Dabei besteht die erste Herausforderung darin, die zugrundeliegenden tomographischen Bilddaten geeignet aufzubereiten. Mit gängigen Verfahren, wie z.B. Watershed-Verfahren, die klassischerweise zur Segmentierung angewendet werden, würden zerbrochene Partikel als zwei verschiedene Partikel erkannt werden, vgl. Abbildung 8. Das führt zu Fehlern in den Verteilungen von Partikelgrößen und -formen. Zum anderen wird die Information, an welchen Partikeln Risse oder Brüche auftreten, nicht verwendet. Um dieses Problem zu umgehen, wurden Algorithmen entwickelt, die in der Lage sind, zerbrochene Partikel virtuell wieder „zusammenzufügen“. Einer dieser Algorithmen basiert auf Methoden des maschinellen Lernens [9]. Der Algorithmus lernt dazu zunächst auf von Hand segmentierten Daten, welche Eigenschaften die Bruchstelle zwischen zwei Fragmenten eines gebrochenen Partikels hat. Solche Bruchstellen können dann automatisch in ähnlichen Datensätzen detektiert werden. Zur Validierung der Ergebnisse wurden mit dem in Abschnitt 3.1 präsentierten stochastischen Strukturmodell Bilddaten generiert und zusätzlich Partikel virtuell zerbrochen. Mithilfe dieser Daten konnte dann der Erfolg des Algorithmus quantifiziert werden. Als Alternative zu diesem Ansatz wurde in [10] ein parametrischer Segmentieralgorithmus entwickelt, der auch Risse in Partikeln, die nicht zum vollständigen Bruch in zwei Teile führen, detektiert, und keine von Hand segmentierten Bilddaten zum Training des Algorithmus benötigt. Auch dieser Ansatz wurde durch Untersuchung simulierter Strukturen validiert sowie die Anwendbarkeit für verschiedene reale Strukturen gezeigt.

Mithilfe dieser Algorithmen kann eine Segmentierung von stark gealterten Elektroden ermöglicht werden, die auch die Risse und Brüche von Partikeln berücksichtigt und die Grundlage für eine weiterführende Modellierung darstellt.



Abbildung 8. Links: Original Graustufenbild des Partikels; Mitte: Segmentierung mit Standard-Watershed-Algorithmus; Rechts: Zusammengeführtes Partikel [9].

## 5 Literatur

- [1] D. Schmidt, M. Kleinbach, M. Kamlah, V. Knoblauch, Mikrostrukturentwicklung bei der Herstellung von Elektroden für Hochenergie-Lithium-Ionen-Batterien und deren Auswirkung auf die elektrochemischen Eigenschaften. *Beitrag zur 51. Metallographie-Tagung der DGM*, **2017**, Aalen.
- [2] J. Newman, K. Thomas, H. Hafezi, D. Wheeler, Modeling of Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* **2003**, *119*, 838-843.
- [3] J. Feinauer, S. Hein, S. Rave, S. Schmidt, D. Westhoff, J. Zausch, O. Iliev, A. Latz, M. Ohlberger, V. Schmidt, MULTIBAT: Unified workflow for fast electrochemical 3D simulations of lithium-ion cells combining virtual stochastic microstructures, electrochemical degradation models and model order reduction. *Journal of Computational Science* (eingereicht).
- [4] J. Feinauer, T. Brereton, A. Spetl, M. Weber, I. Manke, V. Schmidt, Stochastic 3D modeling of the microstructure of lithium-ion battery anodes via Gaussian random fields on the sphere. *Computational Materials Science* **2015**, *109*, 137-146.
- [5] S. Hein, J. Feinauer, D. Westhoff, I. Manke, V. Schmidt, A. Latz, Stochastic microstructure modelling and electrochemical simulation of lithium-ion cell anodes in 3D. *Journal of Power Sources* **2016**, *336*, 161-171.
- [6] D. Westhoff, J. Feinauer, K. Kuchler, T. Mitsch, I. Manke, S. Hein, A. Latz, V. Schmidt, Parametric stochastic 3D model for the microstructure of anodes in lithium-ion power cells. *Computational Materials Science* **2017**, *126*, 453-467.
- [7] K. Kuchler, D. Westhoff, J. Feinauer, T. Mitsch, I. Manke, V. Schmidt, Stochastic model of the 3D microstructure of Li-ion battery cathodes under various cyclical aging scenarios (in Vorbereitung).
- [8] P. Pietsch, D. Westhoff, J. Feinauer, J. Eller, F. Marone, M.F.M. Stampanoni, V. Schmidt and V. Wood, Quantifying microstructural dynamics and electrochemical activity of graphite and silicon-graphite lithium ion battery anodes. *Nature Communications* **2016**, *7*, 12909.
- [9] L. Petrich, D. Westhoff, J. Feinauer, D. Finegan, S. Daemi, P. Shearing, V. Schmidt, Crack detection in lithium-ion cells using machine learning. *Computational Materials Science* **2017**, *136*, 297-305.
- [10] D. Westhoff, D.F. Finegan, P.R. Shearing and V. Schmidt, Algorithmic structural segmentation of defective particle systems: A lithium-ion battery study. *Journal of Microscopy* (eingereicht).
- [11] J. Feinauer, A. Spetl, I. Manke, S. Strege, A. Kwade, A. Pott, V. Schmidt, Structural characterization of particle systems using spherical harmonics. *Materials Characterization* **2015**, *106*, 123-133.
- [12] S.N. Chiu, D. Stoyan, W.S. Kendall, J. Mecke, *Stochastic Geometry and its Applications*, 3rd ed., J. Wiley & Sons, Chichester, **2013**.