

Statistische Analyse und Modellierung von komplexen Partikelsystemen in 3D mittels tomographischer Bilddaten

O. Furat*, B. Prifling*, D. Westhoff* , M. Weber* und V. Schmidt*

* Institut für Stochastik, Universität Ulm, 89069 Ulm, Deutschland

Abstrakt

Geometrisch komplexe Partikelsysteme, bei denen die einzelnen Partikel disperse Größen und unregelmäßige nicht sphärische Formen aufweisen, treten in zahlreichen Anwendungsgebieten auf. Ein Beispiel hierfür sind sogenannte Aktivpartikel-Systeme, welche eine wichtige Komponente in Elektroden von Lithium-Ionen-Batterien darstellen. In bergbaulichen Aufbereitungsprozessen werden darüber hinaus Partikelsysteme untersucht, für die die Partikel neben dispersen Größen und Formen zusätzlich auch unterschiedliche stoffliche Eigenschaften besitzen. Anhand dieser beiden Beispiele werden Methoden erläutert, um die 3D-Morphologie von geometrisch komplexen Partikelsystemen mit Hilfe von tomographischen Bilddaten zu analysieren und stochastisch zu modellieren. Grundlage hierfür ist die phasen- bzw. partikelbezogene Segmentierung der voxelbasierten Bilddaten. Durch das Fitten von geometrischen Bildkenngößen werden anschließend parametrische stochastische Strukturmodelle an Realdaten angepasst, wodurch eine deutliche Komplexitätsreduktion erreicht wird. Unter Einbeziehung zusätzlicher bildgebender Verfahren, wie beispielsweise Rasterelektronenmikroskopie, können auch weitere stoffliche Informationen in die Modelle integriert werden.

1. Einleitung

Bildgebende Verfahren, welche die 3D-Mikrostruktur von Materialien sichtbar machen, erlauben es, Zusammenhänge zwischen Kenngrößen der Mikrostruktur und der Funktionalität der Materialien zu analysieren. Ein wichtiges Hilfsmittel für solche Analysen sind Methoden der Bildverarbeitung, die zur Aufbereitung der Bilddaten dienen. Für die Analyse von partikelbasierten Materialien sind dabei insbesondere Segmentier- Algorithmen von großer Bedeutung, die es ermöglichen, die einzelnen Partikel aus den Bilddaten zu extrahieren. Basierend auf den Ergebnissen der Mikrostrukturanalyse können anschließend parametrische stochastische 3D-Modelle an die aufbereiteten tomographischen Bilddaten angepasst werden. Dadurch ist es möglich, eine große Bandbreite an virtuellen, aber dennoch realistischen Morphologien zu generieren [1,2,3]. Diese können für modellbasierte Computersimulationen verwendet werden, um Zusammenhänge zwischen Kenngrößen der Struktur und den physikalischen oder elektrochemischen Eigenschaften der Materialien zu erkennen und zu quantifizieren [4]. Dieser Ansatz des virtuellen Material-Testens ermöglicht es, den Aufwand für zeit- und kostenintensive Laborexperimente zu verringern.

In diesem Artikel werden zwei exemplarische Anwendungen der oben beschriebenen Methodik zur Analyse und Modellierung von Mikrostrukturen vorgestellt. Zunächst

betrachten wir die Aktivpartikel von Kathoden in Lithium-Ionen-Batterien und untersuchen den Einfluss des Kompaktierungsgrades auf das geometrisch komplexe Partikelsystem [5,6]. Außerdem wird ein parametrisches stochastisches Strukturmodell an einen tomographischen Bilddatensatz angepasst. Danach werden Gemische von Erz-Taubgestein-Partikeln betrachtet. Tomographische 3D-Bilddaten dieser Gemische werden mithilfe eines Verfahrens segmentiert, das Wasserscheiden-Algorithmen mit neuronalen Netzen kombiniert [7]. Durch die Hinzunahme stereologischer Methoden können mehrdimensionale Kenngrößenverteilungen der unterschiedlichen Partikel in Abhängigkeit von ihrer stofflichen Zusammensetzung untersucht werden.

2. Partikelsysteme in Lithium-Ionen-Batterien

Lithium-Ionen-Batterien werden aufgrund ihrer besonders hohen Energiedichte unter anderem im Bereich der Elektromobilität und in zahlreichen portablen Elektrogeräten als Energiespeicher verwendet. Die Optimierung der Funktionalität ist deshalb von zunehmender Bedeutung. Da die Morphologie der Elektroden einen großen Einfluss auf die elektrochemischen Eigenschaften hat, kann die Analyse der 3D-Mikrostruktur der Elektroden zu einem tieferen Verständnis der Funktionsweise führen und einen wertvollen Beitrag zur Entwicklung optimierter Elektroden liefern. Ein wichtiger Schritt bei der Herstellung von Lithium-Ionen-Batterien ist das Kalandrieren der Elektroden, welches die Morphologie der Elektroden signifikant beeinflusst. Deshalb ist es von großem Interesse, diesen Prozess und vor allem dessen Einfluss auf die Mikrostruktur zu verstehen und zu quantifizieren. Hierfür wurden in [6] acht unterschiedlich stark kompaktierte Kathoden (0 MPa -1000 MPa) betrachtet. Bei dem in diesen Kathoden verwendeten Aktivmaterial handelt es sich um das Metall-Oxid $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, kurz NCM. Die beinahe kugelförmigen NCM-Partikel bilden ein geometrisch komplexes Partikelsystem. Im Folgenden wird die strukturelle Analyse und stochastische Modellierung solcher Partikelsysteme beschrieben.

2.1 Aufbereitung der tomographischen Bilddaten

In einem ersten Schritt werden die Bilddaten mithilfe eines globalen Schwellenwertes binarisiert, um die aus NCM-Partikeln bestehende Phase zu extrahieren. Da Binder und Leitadditive in den Bilddaten nicht sichtbar sind, wird die zugehörige Phase durch ein morphologisches Schließen modelliert, um die Mikrostruktur der Kathoden präziser zu erfassen.

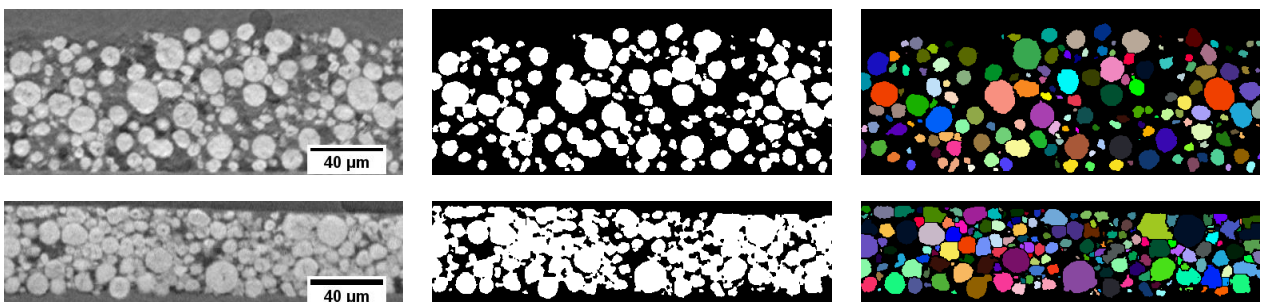


Abbildung 1: Graustufenbild (Links), Binärbild (Mitte) und Einzelpartikel-Segmentierung (Rechts) für 0 MPa (obere Reihe) und 1000 MPa (untere Reihe).

Mithilfe eines modifizierten Wasserscheiden-Algorithmus (siehe [5]) ist es möglich, eine Einzelpartikel-Segmentierung zu erhalten. Die Resultate dieser Datenvorverarbeitung sind in Abb. 1 zu sehen. Mithilfe der aufbereiteten 3D-Bilddaten ist es nun möglich, diverse Bildkenngrößen zu berechnen, um den Einfluss des Kalandrierens auf die Mikrostruktur zu quantifizieren [3].

2.2 Stochastische Strukturmodellierung

Die grundlegende Modellierungsidee besteht aus drei Schritten [8], siehe Abb. 2. Zuerst wird mithilfe eines Kugelpackungsalgorithmus eine (nicht überlappende) Kugelpackung mit vorgegebenem Volumenanteil und Radienverteilung generiert. In einem zweiten Schritt wird ein geeigneter Konnektivitätsgraph definiert, wobei die Eckpunkte dieses ungerichteten Graphen die Mittelpunkte der Kugeln aus Schritt 1 sind. Zum Schluss wird jede Kugel der ursprünglichen Kugelpackung durch ein nicht-sphärisches Partikel ersetzt, wobei zwei Partikel sich zwingend berühren müssen, falls die entsprechende Kante im Konnektivitätsgraphen existiert. Die gitterfreie Darstellung von komplexen Einzelpartikeln durch eine geringe Anzahl an Parametern wird mithilfe von Kugelflächenfunktionen erreicht [9].

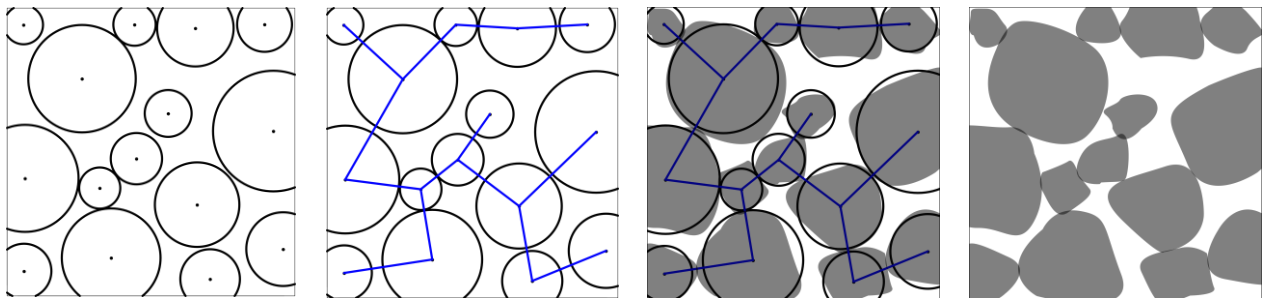


Abbildung 2: Modellierungsidee für das geometrisch komplexe Aktivpartikelsystem.

In Abb. 3 ist ein Vergleich einer Modellrealisierung mit einem Ausschnitt der Realdaten für die unkalandrierte Probe (0 MPa) zu sehen. Visuell ist dabei eine hohe Übereinstimmung der beiden Bildstrukturen zu beobachten. Diese Übereinstimmung kann durch den Vergleich morphologischer Kenngrößen genauer quantifiziert werden.

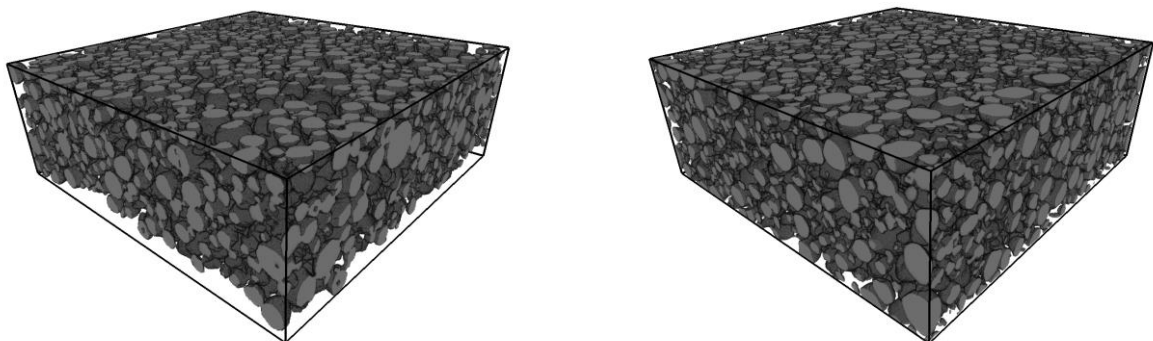


Abbildung 3.: 3D-Visualisierung der unkalandrierten Probe. Links: tomographische Bilddaten. Rechts: Realisierung des stochastischen Strukturmodells.

In einer derzeit laufenden Studie soll das oben beschriebene parametrische Modell für alle acht Kompaktierungsszenarien angepasst werden, sodass anschließend mithilfe einer Regressionsanalyse die Modellparameter und damit die gesamte 3D-Morphologie für beliebige Kompaktierungsgrade vorhergesagt werden kann.

3. Partikelsysteme in Erz-Taubgestein-Gemischen

Ein weiteres Beispiel für die Strukturanalyse von tomographischen Bilddaten betrifft die Analyse von mikrostrukturellen Effekten bei Fraktionierungsverfahren, welche disperse Partikel nach Größe, Form und stofflicher Zusammensetzung voneinander trennen sollen. In diesem Abschnitt betrachten wir ein Erz-Taubgestein-Gemisch, bei dem die Partikel einen durchschnittlichen Durchmesser von ca. 100 µm haben. Zur Probenpräparation wurde das hauptsächlich aus Zinnwaldit und Quartz bestehende Gemisch in Epoxidharz eingebettet [7].

Die Analyse der tomographischen 3D-Bilddaten solcher Partikelsysteme vor und nach der Anwendung von Trennverfahren erlaubt eine quantitative Bewertung des Trennerfolgs. Einige Bildgebungsverfahren, wie die in dieser Anwendung verwendete Röntgenmikroskopie (XMT), liefern lediglich Informationen über die Morphologie und Massendichte der 3D-Partikel. Weil andererseits eine stoffliche Trennung der Partikel erwünscht ist, erschwert dies eine Bewertung des Trennerfolgs. Jedoch können mithilfe der Kombination von Rasterelektronenmikroskopie (SEM) und energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDS) auch Informationen über die stoffliche Zusammensetzung an ausgewählten 2D-Querschnitten eines Partikelsystems gewonnen werden [7]. Wir werden daher einen stereologischen Ansatz vorstellen, mit dem man diese zusätzliche Information von planaren Querschnitten auf das 3D-Partikelsystem übertragen kann.

3.1 Zweistufiges Segmentierverfahren

Ähnlich wie in Abschnitt 2.1 werden die 3D-XMT-Bilddaten zunächst mittels eines Wasserscheiden-Algorithmus segmentiert, welcher hier, vor allem bei länglichen Partikeln, zu Übersegmentierungen führt, siehe Abb. 4 (Mitte). Um diese Übersegmentierung zu eliminieren, wird ein neuronales Netz trainiert, welches anschließend entscheidet, ob benachbarte Segmente vereinigt werden sollen oder nicht [7]. Dazu wird ein übersegmentiertes Bild durch einen Graphen repräsentiert, dessen Eckpunkte die Segmente darstellen, wobei zunächst zwischen sämtlichen benachbarten Segmenten eine Kante im Graphen gesetzt wird, siehe Abb. 4. Für jede Kante im Graphen, also für jedes Paar benachbarter Segmente, entscheidet das neuronale Netz aufgrund von lokalen geometrischen und auf Kontrast basierenden Informationen, ob die Kante entfernt werden soll. Zu den geometrischen Informationen gehört zum Beispiel die Verteilung der lokalen Gauß'schen Krümmungen, wohingegen die Verteilung der lokalen Gradientenbeträge im Graustufenbild als Kontrastinformation in die Entscheidungsfindung einfließt. Segmente, zwischen denen eine Kante verbleibt, werden anschließend vereinigt, wodurch die Güte der Segmentierung deutlich verbessert wird.

3.2 Modellierung von mehrdimensionalen Kenngrößenverteilungen mit Copulas

Zusätzlich zu den 3D-Bilddaten, wurde an ausgewählten 2D-Schnitten derselben Probe mittels SEM-EDS die stoffliche Zusammensetzung bestimmt [7]. Lokalisiert man einen solchen 2D-Schnitt im segmentierten 3D-Bild, so liegen für die in der Schnittebene befindlichen Partikel sowohl Informationen über deren stoffliche Zusammensetzung als auch über ihre 3D-Morphologie vor.

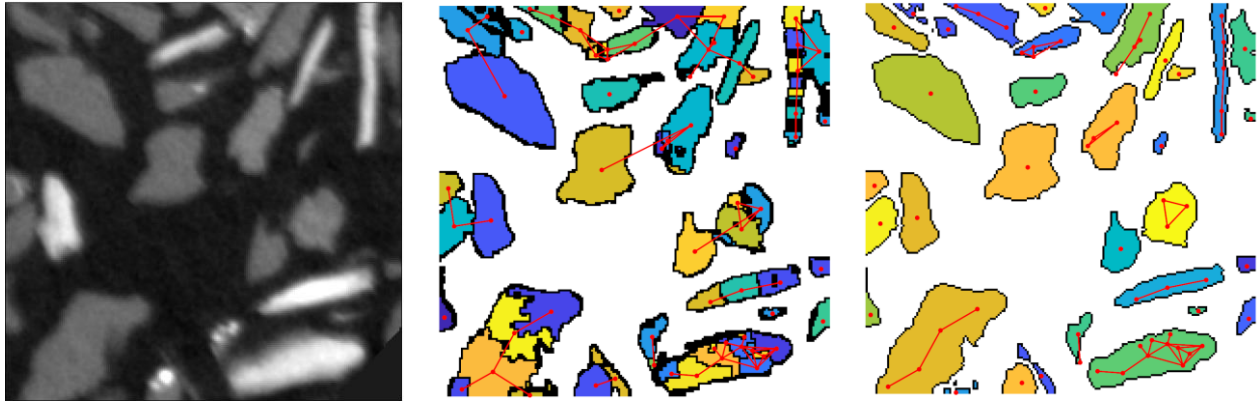


Abbildung 4: Segmentieralgorithmus. Links: Graustufen-2D-Schnitt der XMT-Bilddaten. Mitte: Übersegmentiertes Bild nach Wasserscheiden-Algorithmus. In 3D benachbarte Segmente sind mit einer Kante verbunden. Rechts: Verbleibende Kanten nach Anwendung des neuronalen Netzes. Segmente, die weiterhin durch einer Kante verbunden sind, wurden vereinigt.

Zudem wurden zahlreiche Kenngrößen, wie der volumenäquivalente Radius sowie die Sphärizität, Konvexität und Länglichkeit, für jedes Partikel im 3D-Bild bestimmt [7]. Durch die zusätzliche stoffliche Information an den mit SEM-EDS untersuchten 2D-Schnitten kann man für jeden Stoff mehrdimensionale Kenngrößenverteilungen bestimmen. In Abb. 5 sieht man die gemeinsame Verteilung der Sphärizität und des volumenäquivalenten Radius der zwei Mineralien Zinnwaldit (links) und Quarz (rechts), welche den Großteil der Partikel in der betrachteten Probe ausmachen.

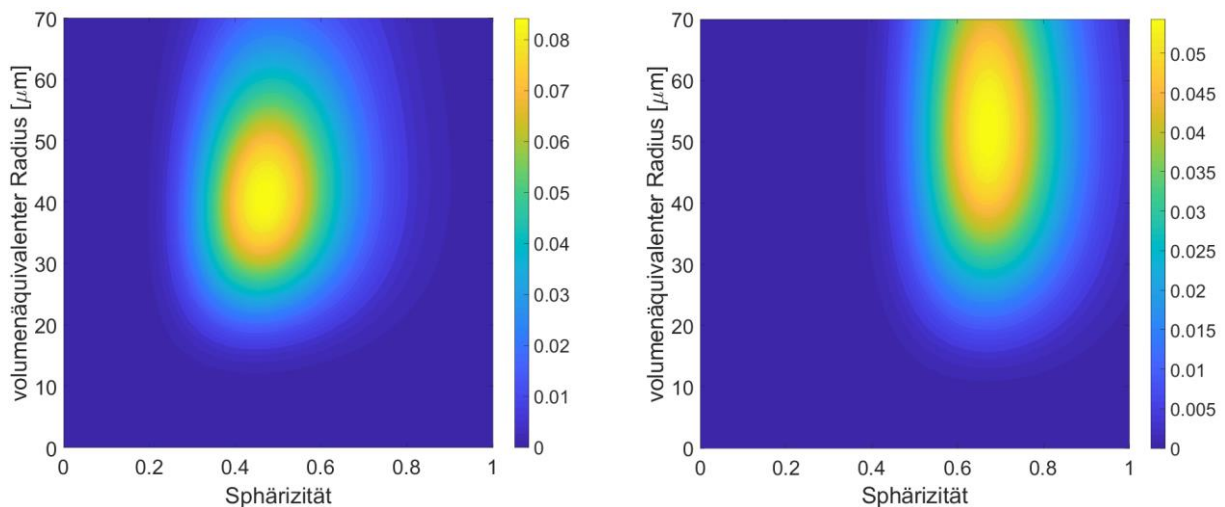


Abbildung 5: Gemeinsame Verteilung der Sphärizität und des Radius, dargestellt mithilfe einer parametrischen Copula-Verteilung. Links: Zinnwaldit. Rechts: Quarz.

Wenn lediglich Informationen über die Morphologie der Partikel vorliegen, dann lassen sich dennoch zuverlässige prädiktive Aussagen über die stoffliche Zusammensetzung der Partikel treffen, falls sich die Verteilungen der Strukturkenngößen hinreichend stark voneinander unterscheiden, siehe Abb. 5. Um möglichst unterschiedliche Verteilungen zu erhalten, betrachten wir mehrdimensionale Kenngößenverteilungen. Da die Kenngößen in der Regel korreliert, jedoch nicht normalverteilt sind, werden sogenannte Copula-Funktionen verwendet, um die mehrdimensionalen Verteilungen parametrisch zu modellieren. In einer derzeit laufenden Studie soll mithilfe dieser Technik ein Vorhersagemodell für die stoffliche Zusammensetzung der Partikel entwickelt werden. Auf diese Weise kann, auch wenn lediglich XMT-Aufnahmen vorliegen, nach der Durchführung von Trennverfahren der Trennerfolg zuverlässig quantifiziert werden.

Literaturverzeichnis

- [1] 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.
- [2] 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, p. 453-467.
- [3] 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, 035005.
- [4] 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.
- [5] 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*, under revision.
- [6] 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.
- [7] Furat, O., Leißner, T., Ditscherlein, R., Sedivy, O., Weber, M., Bachmann, K., Gutzmer, J., Peuker, U., Schmidt, V.: "Description of ore particles from XMT images, supported by SEM-based image analysis", submitted.
- [8] 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.
- [9] Feinauer, J., Spetl, A., Manke, I., Strege, S., Kwade, A., Pott, A., Schmidt, V.: "Structural characterization of particle systems using spherical harmonics", *Materials Characterization*, 106, 2015, p. 123-133.