

WESTFÄLISCHE
WILHELMS-UNIVERSITÄT
MÜNSTER

Die Modellierung einer Lithium-Batterie

Zwischenpräsentation zum Praktikum “Nichtlineare Modellierung in den Naturwissenschaften”



Inhalt

Das Modell

Randbedingungen

Differentialgleichungen

Ausblick

Aufbau

Lithiumfolie als Anode, fester Elektrolyt, poröse Kathode

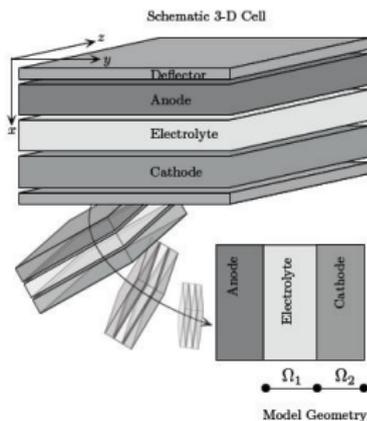


Abbildung: Modell der Batterie

Modellannahmen

- ▶ Reduktion der Batteriezelle auf 1-D Modell



Modellannahmen

- ▶ Reduktion der Batteriezelle auf 1-D Modell
- ▶ glatte Grenzfläche zwischen dem Elektrolyten und den Elektroden

Modellannahmen

- ▶ Reduktion der Batteriezelle auf 1-D Modell
- ▶ glatte Grenzfläche zwischen dem Elektrolyten und den Elektroden
- ▶ elektrochemische Reaktionen laufen nur auf der planaren Grenzfläche ab

Modellannahmen

- ▶ Reduktion der Batteriezelle auf 1-D Modell
- ▶ glatte Grenzfläche zwischen dem Elektrolyten und den Elektroden
- ▶ elektrochemische Reaktionen laufen nur auf der planaren Grenzfläche ab
- ▶ konstanter Diffusionskoeffizient für die Lithium-Ionen im Elektrolyt

Modellannahmen

- ▶ Reduktion der Batteriezelle auf 1-D Modell
- ▶ glatte Grenzfläche zwischen dem Elektrolyten und den Elektroden
- ▶ elektrochemische Reaktionen laufen nur auf der planaren Grenzfläche ab
- ▶ konstanter Diffusionskoeffizient für die Lithium-Ionen im Elektrolyt
- ▶ keine Modellierung des Elektronentransports

Stern-Doppelschicht I

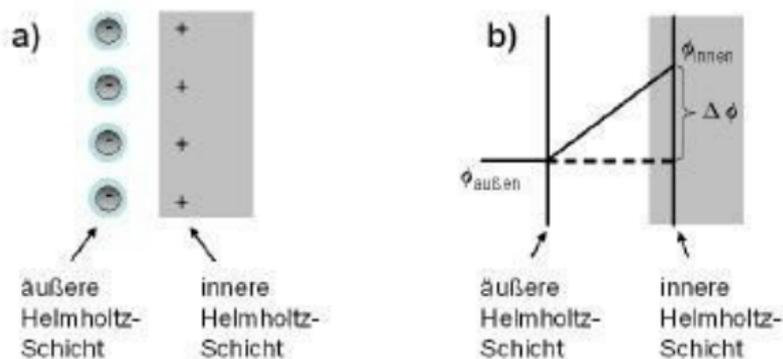


Abbildung: Helmholtz-Doppelschicht: a) Schematische Darstellung und b) Verlauf des elektrischen Potentials



Stern-Doppelschicht II

- ▶ Besteht aus 2 verschiedenen Schichten

Stern-Doppelschicht II

- ▶ Besteht aus 2 verschiedenen Schichten
- ▶ In der Helmholtzschicht ist eine lineare Abhängigkeit der Stromstärke zu beobachten

Stern-Doppelschicht II

- ▶ Besteht aus 2 verschiedenen Schichten
- ▶ In der Helmholtzschicht ist eine lineare Abhängigkeit der Stromstärke zu beobachten
- ▶ Überspannung

Stern-Doppelschicht II

- ▶ Besteht aus 2 verschiedenen Schichten
- ▶ In der Helmholtzschicht ist eine lineare Abhängigkeit der Stromstärke zu beobachten
- ▶ Überspannung
- ▶ Wird hier über einen Plattenkondensator modelliert

Resultierende Robin-Randbedingung

Mit Gauß-Gesetz $E = -\partial_{x_1} \Phi$ und Plattenkondensator-Ansatz erhält man dann die **Robin-Randbedingungen**:

Resultierende Robin-Randbedingung

Mit Gauß-Gesetz $E = -\partial_{x_1} \Phi$ und Plattenkondensator-Ansatz erhält man dann die **Robin-Randbedingungen**: Auf der Anoden-Seite

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n} \Big|_{x_1=0} + \frac{C_S}{\epsilon_0 \epsilon_r} \Phi \Big|_{x_1=0} = \frac{C_S}{\epsilon_0 \epsilon_r} \Phi_0 \quad (1)$$

Resultierende Robin-Randbedingung

Mit Gauß-Gesetz $E = -\partial_{x_1} \Phi$ und Plattenkondensator-Ansatz erhält man dann die **Robin-Randbedingungen**: Auf der Anoden-Seite

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n} \Big|_{x_1=0} + \frac{C_S}{\epsilon_0 \epsilon_r} \Phi \Big|_{x_1=0} = \frac{C_S}{\epsilon_0 \epsilon_r} \Phi_0 \quad (1)$$

und auf der Kathoden-Seite

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n} \Big|_{x_1=L_1} + \frac{C_S}{\epsilon_0 \epsilon_r} \Phi \Big|_{x_1=L_1} = 0 \quad (2)$$

Die Butler-Volmer-Gleichung I

Redox-Reaktion erster Ordnung:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -k_f C_A + k_b C_B \quad (3)$$

Die Butler-Volmer-Gleichung I

Redox-Reaktion erster Ordnung:

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = -k_f C_A + k_b C_B \quad (3)$$

Gleichung für den Koeffizienten der Reaktionsrate k_i
(Arrheniusgleichung):

$$k_i = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G_i}{RT}\right) \quad (4)$$

Die Butler-Volmer-Gleichung II

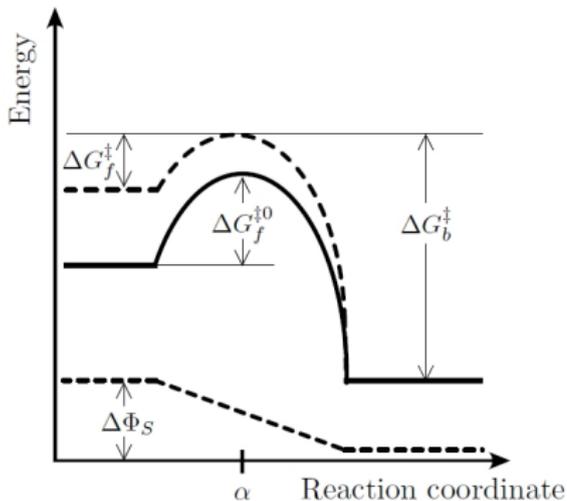


Abbildung: Veränderung der Energiebarrieren einer chemischen Reaktion durch zusätzliche Potentialdifferenzen

Die Butler-Volmer Gleichung III

(3) und (4) zusammen ergibt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} C_A(X, t) = & -k_f C_A(X, t) e^{\alpha \Delta \Phi_S(X, t)} \\ & + k_b C_B(X, t) e^{-(1-\alpha) \Delta \Phi_S(X, t)} \end{aligned} \quad (5)$$

Dabei ist $\alpha \in [0, 1]$ ein dimensionsloser Symmetriefaktor.

Resultierende Neumann-Randbedingung

Ist J_A der Fluss von der Spezies A durch die Grenzfläche, so gilt (mit der äußeren Normale n)

$$nJ_A = -\partial_t C_A \quad (6)$$

Resultierende Neumann-Randbedingung

Ist J_A der Fluss von der Spezies A durch die Grenzfläche, so gilt (mit der äußeren Normale n)

$$nJ_A = -\partial_t C_A \quad (6)$$

Dann ergibt sich die (nichtlineare) **Neumann-Randbedingung**

$$nJ_A = k_f \left[C_A e^{\alpha \Delta \Phi_S} \right] \Big|_{\partial \Omega_1} - k_b \left[C_B e^{-(1-\alpha) \Delta \Phi_S} \right] \Big|_{\partial \Omega_2} \quad (7)$$

PDE I

Außerdem benötigt man noch partielle Differentialgleichungen im Inneren der Gebiete. **Massenbilanzgleichung:**

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{\partial J_i}{\partial X_j} \quad (8)$$

PDE I

Außerdem benötigt man noch partielle Differentialgleichungen im Inneren der Gebiete. **Massenbilanzgleichung:**

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{\partial J_i}{\partial X_j} \quad (8)$$

Fluss der geladenen Teilchen im Elektrolyt:

$$J_{Li^+} = -\left(D_{Li^+} \frac{\partial C_{Li^+}}{\partial X_1} + \mu_{Li^+} C_{Li^+} \frac{\partial \Phi}{\partial X_1} \right) \quad (9)$$

PDE I

Außerdem benötigt man noch partielle Differentialgleichungen im Inneren der Gebiete. **Massenbilanzgleichung:**

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\frac{\partial J_i}{\partial X_j} \quad (8)$$

Fluss der geladenen Teilchen im Elektrolyt:

$$J_{Li^+} = -\left(D_{Li^+} \frac{\partial C_{Li^+}}{\partial X_1} + \mu_{Li^+} C_{Li^+} \frac{\partial \Phi}{\partial X_1} \right) \quad (9)$$

Aus (8) und (9) folgt die **Advektions-Diffusions-Gleichung**

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_{Li^+} \frac{\partial^2 C_{Li^+}}{\partial X_1^2} + \mu_{Li^+} \frac{\partial}{\partial X_1} \left(C_{Li^+} \frac{\partial \Phi}{\partial X_1} \right) \quad (10)$$

PDE II

Fluss der entladenen Teilchen in der Kathode:

$$J_{Li} = -D_{Li} \frac{\partial C_{Li}}{\partial X_2} \quad (11)$$

PDE II

Fluss der entladenen Teilchen in der Kathode:

$$J_{Li} = -D_{Li} \frac{\partial C_{Li}}{\partial X_2} \quad (11)$$

Aus (8) und (11) folgt die **Transportgleichung**

$$\frac{\partial C_{Li}}{\partial t} = D_{Li} \frac{\partial^2 C_{Li}}{\partial X_2^2} \quad (12)$$

PDE III

Das elektrische Potential im Elektrolyt ergibt sich wegen des Gauß-Gesetzes $E = -\partial_{x_1} \Phi$ durch die **Possion-Gleichung**

$$-\epsilon_b \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_1^2} = \rho \quad (13)$$

PDE III

Das elektrische Potential im Elektrolyt ergibt sich wegen des Gauß-Gesetzes $E = -\partial_{x_1} \Phi$ durch die **Possion-Gleichung**

$$-\epsilon_b \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_1^2} = \rho \quad (13)$$

Dabei gilt für die Ladungsdichte

$$\rho = F(C_{Li^+} - C_A) \quad (14)$$

PDE III

Das elektrische Potential im Elektrolyt ergibt sich wegen des Gauß-Gesetzes $E = -\partial_{x_1} \Phi$ durch die **Possion-Gleichung**

$$-\epsilon_b \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_1^2} = \rho \quad (13)$$

Dabei gilt für die Ladungsdichte

$$\rho = F(C_{Li^+} - C_A) \quad (14)$$

F ist die Faraday-Konstante, C_A die (konstant angenommene) Anionen-Konzentration im Elektrolyt und ϵ_b die dielektrische Feldkonstante.



Ausblick auf die 2. Hälfte des Praktikums

- ▶ Lösen des Systems von gekoppelten PDEs

Ausblick auf die 2. Hälfte des Praktikums

- ▶ Lösen des Systems von gekoppelten PDEs
- ▶ Dazu zunächst Programmierung von Lösern für einfache PDE mit Dirchlet-RB

Ausblick auf die 2. Hälfte des Praktikums

- ▶ Lösen des Systems von gekoppelten PDEs
- ▶ Dazu zunächst Programmierung von Lösern für einfache PDE mit Dirchlet-RB
- ▶ Schrittweiser Übergang zu komplexeren Problemen



Vielen Dank für die
Aufmerksamkeit!