



WESTFÄLISCHE
WILHELMS-UNIVERSITÄT
MÜNSTER

Modellierung und Simulation von Lithium-Ionen Akkus



› Übersicht

Theoretische Einführung

Materialien und Aufbau

Funktionsweise

Eigenschaften eines Li-Ion Akkus

Modellierung

Modellierung

Feinskalengleichungen

Homogenisierung



› Übersicht

Theoretische Einführung

Materialien und Aufbau

Funktionsweise

Eigenschaften eines Li-Ion Akkus

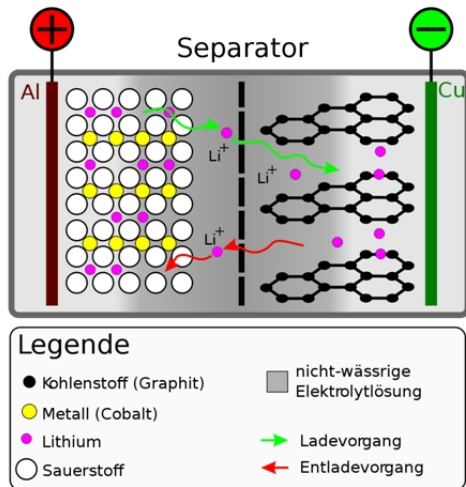
Modellierung

Modellierung

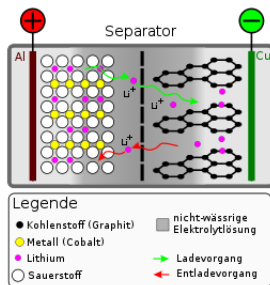
Feinskalengleichungen

Homogenisierung

› Materialien und Aufbau



› Materialien und Aufbau

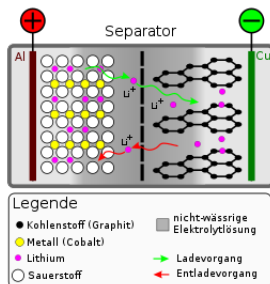


Kathode

Mögliche Materialien:

- ▶ $LiMO_2$ (meist spinellartige Strukturen), $M = Ni, Co, Mn$
- ▶ $LiFePO_4$ (höhere Leistungsdichte, niedrigere Energiedichte) (3,3V)
- ▶ und viele weitere...

› Materialien und Aufbau

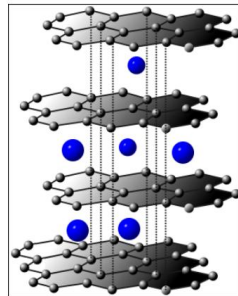
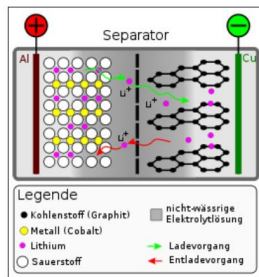


Elektrolyt

Mögliche Materialien:

- ▶ Lithium-Salze (z.B. $LiPF_6$) in aprotischen Lösemitteln (z.B. Ethylencarbonat, Diethylcarbonat u.a.) (3, 6V)
- ▶ Polymer (Polyvinylidenfluorid) (3, 7V)

› Materialien und Aufbau



Anode

Mögliche Materialien:

- ▶ Interkalationsverbindungen (Graphit, nanokristallines Silizium, schwarzer Phosphor [evtl. in der Zukunft])
- ▶ Lithiumtitanat ($Li_4Ti_5O_{12}$)



› Übersicht

Theoretische Einführung

Materialien und Aufbau

Funktionsweise

Eigenschaften eines Li-Ion Akkus

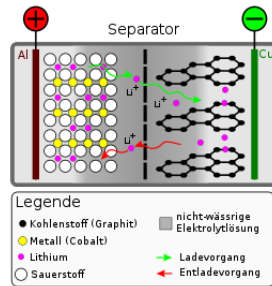
Modellierung

Modellierung

Feinskalengleichungen

Homogenisierung

› Funktionsweise



Große Potentialdifferenz der beiden Elektroden:

- ▶ Interkalierte Li^0 -Atome in der Anode haben starkes Bestreben, ein e^- abzugeben, um Edelgaskonfiguration zu erlangen (Oxidation)
- ▶ Auf der Kathodenseite sind viele hoch geladene Metallkationen, die ein e^- aufnehmen können (Reduktion)

› Funktionsweise

Entladung:

Beispiel-Reaktionsschema (Graphit-Kobalt)



Bei Schließen des Stromkreises

- ▶ fließen e^- von der Anode zur Kathode und verrichten dabei Arbeit
- ▶ diffundieren Li^+ -Ionen zwecks Ladungsausgleich durch den Elektrolyten ebenfalls zur Kathode



› Übersicht

Theoretische Einführung

Materialien und Aufbau

Funktionsweise

Eigenschaften eines Li-Ion Akkus

Modellierung

Modellierung

Feinskalengleichungen

Homogenisierung

› Eigenschaften eines Li-Ion Akkus

Energiedichte

- ▶ beschreibt die Energiespeicherkapazität pro Gewichtseinheit (gravimetrisch, Wh/kg) bzw. Volumeneinheit (volumetrisch, Wh/l) eines Akkus
- ▶ ist stark abhängig von der Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode

Typische Werte:

Kathodenmaterial	Energiedichte
$LiCoO_2$	110 – 190 Wh/kg
$LiFePO_4$	95 – 140 Wh/kg
$LiMn_2O_4$	110 – 120 Wh/kg

› Eigenschaften eines Li-Ion Akkus

Leistungsdichte

- ▶ beschreibt die verfügbare Leistung pro Gewichtseinheit (gravimetrisch, W/kg) bzw. Volumeneinheit (volumetrisch, W/l) eines Akkus
- ▶ hängt hauptsächlich von der aktiven Oberfläche der Anode ab
- ▶ wird auch von der Stabilität des Kathodenmaterials beeinflusst

Typische Werte:

Material	Leistungsdichte
Graphit (Anode)	300 – 1500 W/kg
$Li_4Ti_5O_{12}$ (Anode)	bis 4000 W/kg
$LiFePO_4$ (Kathode)	bis 1800 W/kg



› Übersicht

Theoretische Einführung

Materialien und Aufbau

Funktionsweise

Eigenschaften eines Li-Ion Akkus

Modellierung

Modellierung

Feinskalengleichungen

Homogenisierung

› Modellierung

Modell des Akkumulators



$$\Omega = \Omega_a \cup \Omega_k \cup \Omega_e \cup \Omega_s \cup \text{Rand}$$

Variablen zur Beschreibung des Modells:

- ▶ c : Ionenkonzentration im Elektrolyt
- ▶ c_s : Lithiumkonzentration in Anode und Kathode
- ▶ ϕ : elektrisches Potential im Elektrolyt



› Übersicht

Theoretische Einführung

Materialien und Aufbau

Funktionsweise

Eigenschaften eines Li-Ion Akkus

Modellierung

Modellierung

Feinskalengleichungen

Homogenisierung

› Feinskalengleichungen

Feinskalengleichungen (Differentialgleichungen)

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} - \nabla \cdot \left(D_p (\nabla c + \frac{F}{R_g T} c \nabla \phi) \right) &= 0 && \text{in } \Omega_e, \\ \frac{\partial c}{\partial t} - \nabla \cdot \left(D_n (\nabla c - \frac{F}{R_g T} c \nabla \phi) \right) &= 0 && \text{in } \Omega_e, \\ \frac{\partial c_s}{\partial t} - \nabla \cdot (D_s \nabla c_s) &= 0 && \text{in } \Omega_a \cup \Omega_k. \end{aligned}$$

- ▶ D_n, D_p, D_s : Diffusionskoeffizienten (in m^2/s)
- ▶ F : Faraday-Konstante (96485 C/mol)
- ▶ R_g : Universelle Gaskonstante (8,314472 J/(mol · K))
- ▶ T : absolute Temperatur (in K)

› Feinskalengleichungen

Feinskalengleichungen (Randwerte)

Auf $\partial\Omega_{ae} := \overline{\Omega_a} \cap \overline{\Omega_e}$:

$$-D_p \left(\nabla c + \frac{F}{R_g T} c \nabla \phi \right) \cdot n = R,$$

$$-D_s (\nabla c_s) \cdot n = R,$$

$$-D_n \left(\nabla c - \frac{F}{R_g T} c \nabla \phi \right) \cdot n = 0.$$

- ▶ R modelliert die Reaktionsrate am Interface Anode-Elektrolyt über die Butler-Volmer-Gleichung (siehe nächste Folie)
- ▶ Auf $\partial\Omega_{ke} := \overline{\Omega_k} \cap \overline{\Omega_e}$ gelten analoge Randwerte mit einer Reaktionsrate S

› Butler-Volmer-Gleichungen

Butler-Volmer-Gleichungen

$$R = k_1 c_s \exp \left(-\frac{F}{2R_g T} (\phi - U(c_s)) \right) - k_2 c \exp \left(\frac{F}{2R_g T} (\phi - U(c_s)) \right) \quad \text{auf } \partial\Omega_{ae},$$

$$S = k_3 c_s \exp \left(-\frac{F}{2R_g T} (\phi - \Phi + V(c_s)) \right) - k_4 c \exp \left(\frac{F}{2R_g T} (\phi - \Phi + V(c_s)) \right) \quad \text{auf } \partial\Omega_{ke}.$$

- ▶ k_1, \dots, k_4 : Reaktionsraten-Konstanten
- ▶ Φ : Kathoden-Potential
- ▶ $U(c_s), V(c_s)$: Funktionen zur Modellierung chemischer Oberflächeneffekte



› Übersicht

Theoretische Einführung

Materialien und Aufbau

Funktionsweise

Eigenschaften eines Li-Ion Akkus

Modellierung

Modellierung

Feinskalengleichungen

Homogenisierung

› Homogenisierung

Problem: Porenstruktur der Elektroden extrem fein, daher extrem aufwändige Berechnungen.

Idee: Finde makroskopisches Ersatzmodell, das die feinskaligen Eigenschaften bewahrt.

Ansatz: Betrachte gleichmäßige Porenstruktur der Größenordnung $\varepsilon > 0$ und versuche, definierende Gleichungen für den Grenzfall $\varepsilon \rightarrow 0$ zu finden.

Ergebnis: Makroskopisches Modell ohne ε -Abhängigkeit, das deutlich schneller gelöst werden kann.

