

Nichtlineare Modellierung in den Naturwissenschaften (SS 2011)

Projekt: **Lithium-Ionen-Akkus**

› Übersicht über den Vortrag

Rückblick

mathematisches Modell
stationäres Problem

Fortschritt

Robin-Randbedingungen für das elektrische Potential
Neumann-Randbedingungen für die Konzentration
Lösung des stationären Systems

Ausblick

Verbesserung der stationären Lösung

› mathematisches Modell

- ▶ Modell in 1-D mit Lithium-Folien-Anode ($\partial\Omega_1$), festem Elektrolyten (Ω_1) und fester Kathode mit Li-Einlagerungen (Ω_2)

› mathematisches Modell

- ▶ Modell in 1-D mit Lithium-Folien-Anode ($\partial\Omega_1$), festem Elektrolyten (Ω_1) und fester Kathode mit Li-Einlagerungen (Ω_2)
- ▶ Für Ω_1 mit Poisson- und Nernst-Planck-Gleichung:

$$L_1^2 \delta \partial_\tau c = D_{\text{Li}^+} \partial_{x_1} (\partial_{x_1} c + c \partial_{x_1} \varphi), \quad \partial_{x_1 x_1} \varphi = -\frac{1}{2\varepsilon^2} (c - c_A) \text{ mit}$$

$$c(x_1, 0) = c_0(x_1), \quad \varphi(x_1, 0) = \varphi_0(x_1).$$

› mathematisches Modell

- ▶ Modell in 1-D mit Lithium-Folien-Anode ($\partial\Omega_1$), festem Elektrolyten (Ω_1) und fester Kathode mit Li-Einlagerungen (Ω_2)
- ▶ Für Ω_1 mit Poisson- und Nernst-Planck-Gleichung:

$$L_1^2 \delta \partial_\tau c = D_{\text{Li}^+} \partial_{x_1} (\partial_{x_1} c + c \partial_{x_1} \varphi), \quad \partial_{x_1 x_1} \varphi = -\frac{1}{2\varepsilon^2} (c - c_A) \text{ mit}$$

$$c(x_1, 0) = c_0(x_1), \quad \varphi(x_1, 0) = \varphi_0(x_1).$$

- ▶ Für Ω_2 mit Diffusionsgleichung:

$$L_2^2 \delta \varrho = D_{\text{Li}} \partial_{x_2 x_2} \varrho \text{ mit } \varrho(x_2, 0) = 0.$$

› stationäres Problem

- ▶ Lösung des stationären gekoppelten Systems

$$\begin{aligned} D_{\text{Li}^+} \partial_{x_1} (\partial_{x_1} \textcolor{blue}{c} + \textcolor{blue}{c} \partial_{x_1} \varphi) &= 0 \\ \partial_{x_1 x_1} \varphi &= -\frac{1}{2\varepsilon^2} (\textcolor{blue}{c} - c_A) \end{aligned}$$

(plus Randwerte) führt zu den benötigten Anfangswerten $c_0(x_1)$ und $\varphi_0(x_1)$ auf Ω_1 .

› stationäres Problem

- ▶ Lösung des stationären gekoppelten Systems

$$\begin{aligned} D_{\text{Li}^+} \partial_{x_1} (\partial_{x_1} \textcolor{blue}{c} + \textcolor{blue}{c} \partial_{x_1} \varphi) &= 0 \\ \partial_{x_1 x_1} \varphi &= -\frac{1}{2\varepsilon^2} (\textcolor{blue}{c} - c_A) \end{aligned}$$

(plus Randwerte) führt zu den benötigten Anfangswerten $c_0(x_1)$ und $\varphi_0(x_1)$ auf Ω_1 .

- ▶ Lösungsansatz: Approximation der Ableitungen durch *finite Differenzen* auf einem äquidistanten Gitter und anschließendes Lösen eines nichtlinearen Gleichungssystems.



› Robin-Randbedingungen für das elektr. Potential

- ▶ Gesucht: $\Phi(X) = \Phi_0 - \Delta\Phi_S$.

› Robin-Randbedingungen für das elektr. Potential

- ▶ Gesucht: $\Phi(X) = \Phi_0 - \Delta\Phi_S$.
- ▶ Annahme: planare Grenzfläche zwischen Elektroden und Elektrolyt → Plattenkondensator.

› Robin-Randbedingungen für das elektr. Potential

- ▶ Gesucht: $\Phi(X) = \Phi_0 - \Delta\Phi_S$.
- ▶ Annahme: planare Grenzfläche zwischen Elektroden und Elektrolyt \rightarrow Plattenkondensator.
- ▶ Dann gelten: $\hat{C}_S = \frac{Q}{\Delta\Phi_S}$, $E = \frac{Q}{A\epsilon_0\epsilon_r}$ und $E = -\partial_X\Phi$.

› Robin-Randbedingungen für das elektr. Potential

- ▶ Gesucht: $\Phi(X) = \Phi_0 - \Delta\Phi_S$.
- ▶ Annahme: planare Grenzfläche zwischen Elektroden und Elektrolyt \rightarrow Plattenkondensator.
- ▶ Dann gelten: $\hat{C}_S = \frac{Q}{\Delta\Phi_S}$, $E = \frac{Q}{A\epsilon_0\epsilon_r}$ und $E = -\partial_X\Phi$.
- ▶ Einsetzen und $\hat{C}_S = AC_S$ liefern

$$-\partial_X\Phi + \frac{C_S}{\epsilon_0\epsilon_r}\Phi = \frac{C_S}{\epsilon_0\epsilon_r}\Phi_0 \text{ bzw. } \partial_n\Phi + \frac{C_S}{\epsilon_0\epsilon_r}\Phi = \frac{C_S}{\epsilon_0\epsilon_r}\Phi_0$$

› Robin-Randbedingungen für das elektr. Potential

- ▶ Gesucht: $\Phi(X) = \Phi_0 - \Delta\Phi_S$.
- ▶ Annahme: planare Grenzfläche zwischen Elektroden und Elektrolyt \rightarrow Plattenkondensator.
- ▶ Dann gelten: $\hat{C}_S = \frac{Q}{\Delta\Phi_S}$, $E = \frac{Q}{A\epsilon_0\epsilon_r}$ und $E = -\partial_X\Phi$.
- ▶ Einsetzen und $\hat{C}_S = AC_S$ liefern

$$-\partial_X\Phi + \frac{C_S}{\epsilon_0\epsilon_r}\Phi = \frac{C_S}{\epsilon_0\epsilon_r}\Phi_0 \text{ bzw. } \partial_n\Phi + \frac{C_S}{\epsilon_0\epsilon_r}\Phi = \frac{C_S}{\epsilon_0\epsilon_r}\Phi_0$$

- ▶ normiert:

$$\partial_n\varphi + \frac{1}{\gamma\epsilon}\varphi = \frac{\varphi_0}{\gamma\epsilon}.$$



› Neumann-Randbedingungen für die Konzentration

- ▶ Klassische Modellierung einer Redoxreaktion $A \rightleftharpoons B$ durch

$$\partial_t C_A = -k_v C_A + k_r C_B.$$

› Neumann-Randbedingungen für die Konzentration

- ▶ Klassische Modellierung einer Redoxreaktion $A \rightleftharpoons B$ durch

$$\partial_t C_A = -k_v C_A + k_r C_B.$$

- ▶ Mithilfe der Eyring-Theorie $k_i = k_B T h^{-1} \exp\left(-\Delta G_i^\ddagger (RT)^{-1}\right)$ und $\Delta G_v^\ddagger = \Delta G_{0,v}^\ddagger - \alpha \Delta \Phi_S F$, $\Delta G_r^\ddagger = \Delta G_{0,r}^\ddagger + (1 - \alpha) \Delta \Phi_S F$ folgt

$$\partial_t C_A = -\hat{k}_v C_A e^{\alpha \Delta \varphi_S} + \hat{k}_r C_B e^{-(1-\alpha) \Delta \varphi_S}$$

für geeignete Koeffizienten \hat{k}_v , \hat{k}_r und Normierung $\Delta \varphi_S = \Delta \Phi_S R T F^{-1}$.

› Neumann-Randbedingungen für die Konzentration

- Übergang zum Fluss J_A und Normierung:

$$nJ_A = \tilde{k}_v c_A e^{\alpha(\varphi_0 - \varphi)} - \tilde{k}_r c_B e^{-(1-\alpha)(\varphi_0 - \varphi)}$$

› Neumann-Randbedingungen für die Konzentration

- ▶ Übergang zum Fluss J_A und Normierung:

$$nJ_A = \tilde{k}_v c_A e^{\alpha(\varphi_0 - \varphi)} - \tilde{k}_r c_B e^{-(1-\alpha)(\varphi_0 - \varphi)}$$

- ▶ Im Modell

$$J_A = D_{\text{Li}^+} \partial_{x_1} c + D_{\text{Li}^+} c \partial_{x_1} \varphi.$$

› Neumann-Randbedingungen für die Konzentration

- ▶ Übergang zum Fluss J_A und Normierung:

$$nJ_A = \tilde{k}_v c_A e^{\alpha(\varphi_0 - \varphi)} - \tilde{k}_r c_B e^{-(1-\alpha)(\varphi_0 - \varphi)}$$

- ▶ Im Modell

$$J_A = D_{\text{Li}^+} \partial_{x_1} c + D_{\text{Li}^+} c \partial_{x_1} \varphi.$$

- ▶ Analoge Modellierung für ϱ auf $\partial\Omega_1 \cap \partial\Omega_2$.

› Lösung des stationären Systems

- ▶ Finite Differenzen → Koeffizientenmatrizen $L_c(\varphi)$, L_φ und Funktionsvektoren $F_c, F_\varphi(c)$.

› Lösung des stationären Systems

- ▶ Finite Differenzen → Koeffizientenmatrizen $L_c(\varphi)$, L_φ und Funktionsvektoren $F_c, F_\varphi(c)$.
- ▶ Bestimmung der Nullstelle der nichtlinearen Funktion

$$G(c, \varphi) := \begin{pmatrix} L_c(\varphi) & 0 \\ 0 & L_\varphi \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c \\ \varphi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F_c \\ F_\varphi(c) \end{pmatrix}$$

mithilfe des `fso`lve-Matlab-Befehls
(Levenberg-Marquardt-Algorithmus).

› Lösung des stationären Systems

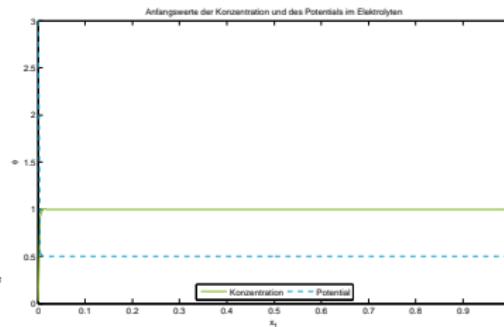
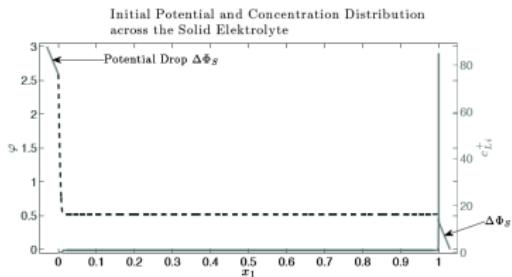


Abbildung: Vergleich der Lösungen für das stationäre Problem

› Lösung des stationären Systems

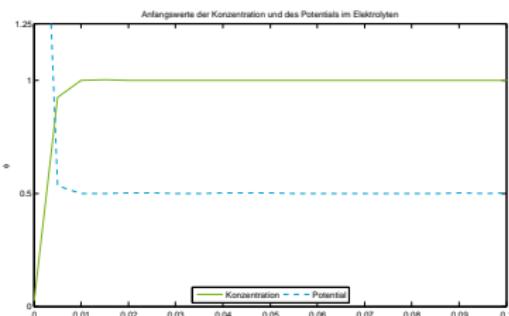
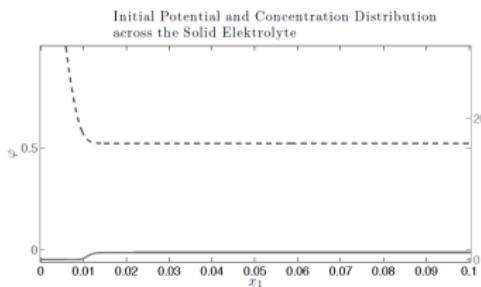


Abbildung: Vergleich der Lösungen für das stationäre Problem (Ausschnitt)



› Verbesserung der stationären Lösung

- ▶ Zurzeit noch Abweichungen nahe bei 0 und 1.

› Verbesserung der stationären Lösung

- ▶ Zurzeit noch Abweichungen nahe bei 0 und 1.
- ▶ Hoher Rechenaufwand und numerische Oszillationen bei hoher Stützstellenzahl

› Verbesserung der stationären Lösung

- ▶ Zurzeit noch Abweichungen nahe bei 0 und 1.
- ▶ Hoher Rechenaufwand und numerische Oszillationen bei hoher Stützstellenzahl
- ▶ mögliche Verbesserungen:

› Verbesserung der stationären Lösung

- ▶ Zurzeit noch Abweichungen nahe bei 0 und 1.
- ▶ Hoher Rechenaufwand und numerische Oszillationen bei hoher Stützstellenzahl
- ▶ mögliche Verbesserungen:
 - ▶ Wechsel des Verfahrens, zum Beispiel Finite Elemente

› Verbesserung der stationären Lösung

- ▶ Zurzeit noch Abweichungen nahe bei 0 und 1.
- ▶ Hoher Rechenaufwand und numerische Oszillationen bei hoher Stützstellenzahl
- ▶ mögliche Verbesserungen:
 - ▶ Wechsel des Verfahrens, zum Beispiel Finite Elemente
 - ▶ Anpassung der Schrittweite an Gestalt der Lösung → feinere Auflösung an den Rändern, weniger Stützstellen im Intervall, da c und φ hier nahezu konstant.

› Verbesserung der stationären Lösung

- ▶ Zurzeit noch Abweichungen nahe bei 0 und 1.
- ▶ Hoher Rechenaufwand und numerische Oszillationen bei hoher Stützstellenzahl
- ▶ mögliche Verbesserungen:
 - ▶ Wechsel des Verfahrens, zum Beispiel Finite Elemente
 - ▶ Anpassung der Schrittweite an Gestalt der Lösung → feinere Auflösung an den Rändern, weniger Stützstellen im Intervall, da c und φ hier nahezu konstant.
 - ▶ Verwendung eines besseren Lösers