



WESTFÄLISCHE  
WILHELMS-UNIVERSITÄT  
MÜNSTER

# Nichtlineare Modellierung in den Naturwissenschaften (SS 2011)

## Projekt: **Lithium-Ionen-Akkus**



## › Übersicht über den Vortrag

### Modellierungen

- allgemeine Grundlagen
- mathematisches Modell
- stationäres System

### Numerik und Diskretisierung

- elliptische Probleme
- Finite Differenzen
- Testmodell

### Ausblick

- Lösung des gekoppelten Systems



## › Lithium-Ionen-Akku

- ▶ Struktur: Anode-Elektrode-Kathode



## › Lithium-Ionen-Akku

- ▶ Struktur: Anode-Elektrode-Kathode
- ▶ Auf- und Entladung: Lithium-Ionenwanderung von Kathode zu Anode bzw. umgekehrt

## › Lithium-Ionen-Akku

- ▶ Struktur: Anode-Elektrode-Kathode
- ▶ Auf- und Entladung: Lithium-Ionenwanderung von Kathode zu Anode bzw. umgekehrt
- ▶ Einlagerung der  $\text{Li}^+$ -Ionen in Struktur der Kathode

## › Lithium-Ionen-Akku

- ▶ Struktur: Anode-Elektrode-Kathode
- ▶ Auf- und Entladung: Lithium-Ionenwanderung von Kathode zu Anode bzw. umgekehrt
- ▶ Einlagerung der  $\text{Li}^+$ -Ionen in Struktur der Kathode
- ▶ Feststoff als Elektrolyt

## › Lithium-Ionen-Akku

- ▶ Struktur: Anode-Elektrode-Kathode
- ▶ Auf- und Entladung: Lithium-Ionenwanderung von Kathode zu Anode bzw. umgekehrt
- ▶ Einlagerung der  $\text{Li}^+$ -Ionen in Struktur der Kathode
- ▶ Feststoff als Elektrolyt
- ▶ Nicht-poröse feste Grenzschicht zwischen Elektrolyt und Elektrode

## > mathematisches Modell

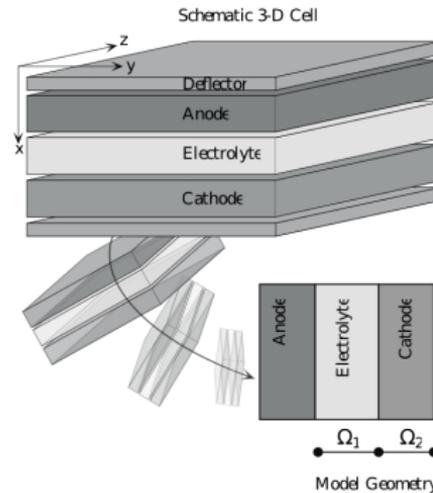


Abbildung: Vom drei- zum ein-dimensionalen Modell

## › mathematisches Modell

$\Omega_1$ : Modellierung durch Konzentration  $C_{\text{Li}^+}$  und Potential  $\Phi$ . Im Einzelnen:

- ▶ Massenerhaltung:

$$\partial_t C_{\text{Li}^+} = -\partial_{x_1} J_{\text{Li}^+}.$$

## › mathematisches Modell

$\Omega_1$ : Modellierung durch Konzentration  $C_{\text{Li}^+}$  und Potential  $\Phi$ . Im Einzelnen:

- ▶ Massenerhaltung:

$$\partial_t C_{\text{Li}^+} = -\partial_{x_1} J_{\text{Li}^+}.$$

- ▶ Nernst-Planck Fluss:

$$J_{\text{Li}^+} = - \left( D_{\text{Li}^+} \partial_{x_1} C_{\text{Li}^+} + \frac{FD_{\text{Li}^+}}{RT} \partial_{x_1} (C_{\text{Li}^+} \partial_{x_1} \Phi) \right).$$

## › mathematisches Modell

$\Omega_1$ : Modellierung durch Konzentration  $C_{\text{Li}^+}$  und Potential  $\Phi$ . Im Einzelnen:

- ▶ Massenerhaltung:

$$\partial_t C_{\text{Li}^+} = -\partial_{x_1} J_{\text{Li}^+}.$$

- ▶ Nernst-Planck Fluss:

$$J_{\text{Li}^+} = - \left( D_{\text{Li}^+} \partial_{x_1} C_{\text{Li}^+} + \frac{FD_{\text{Li}^+}}{RT} \partial_{x_1} (C_{\text{Li}^+} \partial_{x_1} \Phi) \right).$$

- ▶ elektrisches Potential:

$$-\varepsilon_b \partial_{x_1 x_1} \Phi = \rho := F (C_{\text{Li}^+} - C_A).$$

## › mathematisches Modell

$\Omega_2$ : Modellierung durch Konzentration  $C_{\text{Li}}$ . Reine Diffusion, d.h.

$$\partial_t C_{\text{Li}} = D_{\text{Li}} \partial_{x_2 x_2} C_{\text{Li}}.$$

Randbedingungen:

- ▶ Robin-Randbedingungen für  $\Phi$  auf  $\partial\Omega_1$  (Stern-Doppelschicht)

## › mathematisches Modell

$\Omega_2$ : Modellierung durch Konzentration  $C_{\text{Li}}$ . Reine Diffusion, d.h.

$$\partial_t C_{\text{Li}} = D_{\text{Li}} \partial_{x_2 x_2} C_{\text{Li}}.$$

Randbedingungen:

- ▶ Robin-Randbedingungen für  $\Phi$  auf  $\partial\Omega_1$  (Stern-Doppelschicht)
- ▶ (nichtlineare) Neumann-Randbedingungen für  $C_{\text{Li}^+}$ ,  $C_{\text{Li}}$ ,  $\Phi$  auf  $\partial\Omega_1$  (Butler-Volmer-Gleichungen)

## › mathematisches Modell

$\Omega_2$ : Modellierung durch Konzentration  $C_{\text{Li}}$ . Reine Diffusion, d.h.

$$\partial_t C_{\text{Li}} = D_{\text{Li}} \partial_{x_2 x_2} C_{\text{Li}}.$$

Randbedingungen:

- ▶ Robin-Randbedingungen für  $\Phi$  auf  $\partial\Omega_1$  (Stern-Doppelschicht)
- ▶ (nichtlineare) Neumann-Randbedingungen für  $C_{\text{Li}^+}$ ,  $C_{\text{Li}}$ ,  $\Phi$  auf  $\partial\Omega_1$  (Butler-Volmer-Gleichungen)
- ▶ Isolationsbedingung für  $C_{\text{Li}}$  am rechten Rand von  $\Omega_2$

## › stationäres System

- ▶ Benötigte Anfangswerte: Stationäres System, d.h.  $\partial_t c = 0$ , auf  $\Omega_1$ :

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

## › stationäres System

- ▶ Benötigte Anfangswerte: Stationäres System, d.h.  $\partial_t c = 0$ , auf  $\Omega_1$ :

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

- ▶ zugehörige Randwerte auf  $\partial\Omega_1$ :

$$\begin{aligned}D_{\text{Li}^+} \partial_{x_1} c(x_1) + D_{\text{Li}^+} c(x_1) \partial_{x_1} \varphi(x_1) &= 0 \\ \partial_{x_1} \varphi(x_1) + \frac{1}{\gamma \varepsilon} \varphi(x_1) &= \begin{cases} \frac{\varphi_0}{\gamma \varepsilon} & \text{für } x_1 = 0 \\ 0 & \text{für } x_1 = 1 \end{cases}\end{aligned}$$

## › stationäres System

- ▶ Benötigte Anfangswerte: Stationäres System, d.h.  $\partial_t c = 0$ , auf  $\Omega_1$ :

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

- ▶ zugehörige Randwerte auf  $\partial\Omega_1$ :

$$\begin{aligned}D_{\text{Li}^+} \partial_{x_1} c(x_1) + D_{\text{Li}^+} c(x_1) \partial_{x_1} \varphi(x_1) &= 0 \\ \partial_{x_1} \varphi(x_1) + \frac{1}{\gamma \varepsilon} \varphi(x_1) &= \begin{cases} \frac{\varphi_0}{\gamma \varepsilon} & \text{für } x_1 = 0 \\ 0 & \text{für } x_1 = 1 \end{cases}\end{aligned}$$

- ▶ Integralbedingung:

$$\int_0^1 c(x_1) dx_1 = c_A$$



## › allgemeine elliptische Probleme

- ▶ Bei dem stationären Gleichungssystem handelt es sich um ein System elliptischer Probleme in 1-D.

## › allgemeine elliptische Probleme

- ▶ Bei dem stationären Gleichungssystem handelt es sich um ein System elliptischer Probleme in 1-D.
- ▶ Wir setzen  $\Omega := (i, j)$  als offenes Intervall und  $\partial\Omega := \{i, j\}$  als zwei Punkte in  $\mathbb{R}$ . Ferner seien  $a, b, c, f: \Omega \rightarrow \mathbb{R}$  und  $\alpha, \beta, g: \partial\Omega \rightarrow \mathbb{R}$  gegebene Funktionen.

## › allgemeine elliptische Probleme

- ▶ Bei dem stationären Gleichungssystem handelt es sich um ein System elliptischer Probleme in 1-D.
- ▶ Wir setzen  $\Omega := (i, j)$  als offenes Intervall und  $\partial\Omega := \{i, j\}$  als zwei Punkte in  $\mathbb{R}$ . Ferner seien  $a, b, c, f: \Omega \rightarrow \mathbb{R}$  und  $\alpha, \beta, g: \partial\Omega \rightarrow \mathbb{R}$  gegebene Funktionen.
- ▶ Dann lässt sich das Problem folgendermaßen allgemein formulieren: Gesucht ist eine Funktion  $u \in C^2(\Omega)$ , die

$$\begin{aligned} a(x) u''(x) + b(x) u'(x) + c(x) u(x) &= f(x) && \text{in } \Omega \\ \alpha(x) u'(x) + \beta(x) u(x) &= g(x) && \text{auf } \partial\Omega \end{aligned}$$

erfüllt.

## › Lösen durch Finite Differenzen

- ▶ **Idee:** Approximiere die unbekannte Lösung  $u$  durch die Werte  $u_n \approx u(x_n)$  an den Stützstellen  $x_n, 1 \leq n \leq N$ , eines äquidistanten numerischen Gitters  $\mathcal{T}_h$  mit Schrittweite  $h$ .

## › Lösen durch Finite Differenzen

- ▶ **Idee:** Approximiere die unbekannte Lösung  $u$  durch die Werte  $u_n \approx u(x_n)$  an den Stützstellen  $x_n, 1 \leq n \leq N$ , eines äquidistanten numerischen Gitters  $\mathcal{T}_h$  mit Schrittweite  $h$ .
- ▶ Approximiere die Ableitungen von  $u$  durch die Vorwärts-, Rückwärts- und zentralen Differenzenquotienten  $D_h^+ u, D_h^- u$  und  $D_h u$ . Zum Beispiel:

$$u'(x_n) \approx [D_h u](x_n) = \frac{u(x_{n+1}) - u(x_{n-1}))}{2h} \approx \frac{u_{n+1} - u_{n-1}}{2h}$$

und

$$u''(x_n) \approx [D_h^+ (D_h^- u)](x_n) \approx \frac{u_{n+1} - 2u_n + u_{n-1}}{h^2}.$$

## › Lösen durch Finite Differenzen

- ▶ Besonderheit: Upwind-Verfahren bezüglich der Advektion.

$$u'(x_n) \approx \mathbb{1}_{(-\infty, 0)}(b(x_n)) [D_h^- u](x_n) + \mathbb{1}_{[0, \infty)}(b(x_n)) [D_h^+ u](x_n).$$

## › Lösen durch Finite Differenzen

- ▶ Besonderheit: Upwind-Verfahren bezüglich der Advektion.

$$u'(x_n) \approx \mathbb{1}_{(-\infty, 0)}(b(x_n)) [D_h^- u](x_n) + \mathbb{1}_{[0, \infty)}(b(x_n)) [D_h^+ u](x_n).$$

- ▶ Die Diskretisierung der Funktionen und Approximation der Ableitungen führen zu einem linearen Gleichungssystem

$$LU = F,$$

wobei  $L$  eine Koeffizientenmatrix,  $U := (u_1, \dots, u_N)^T$  und  $F := (g_1, f_2, \dots, f_{N-1}, g_N)^T$  sind. Dieses Gleichungssystem lässt sich numerisch gut lösen.

## › Testmodell

- ▶ Prüfung der Implementierung durch folgendes Testmodell:

$$\begin{aligned}u''(x) + (x - 0,5) u'(x) + u(x) &= f(x) \quad \text{in } (0, 1) \\ u(0) &= u(1) = 0\end{aligned}$$

mit

$$f(x) = ((2 - 4\pi^2)x - 0,5) \sin(2\pi x) + (2x^2 - x + 4) \pi \cos(2\pi x)$$

## › Testmodell

- ▶ Prüfung der Implementierung durch folgendes Testmodell:

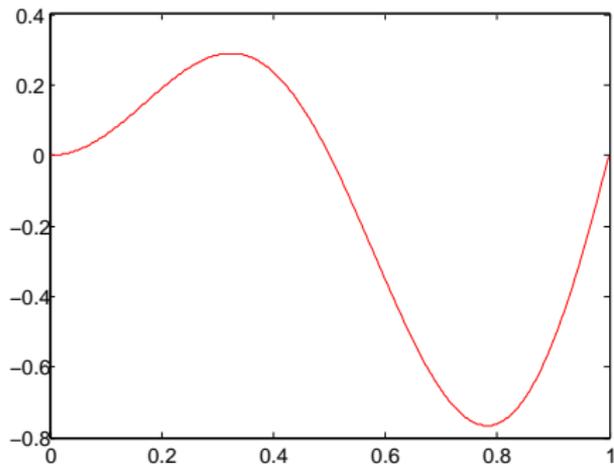
$$\begin{aligned}u''(x) + (x - 0,5) u'(x) + u(x) &= f(x) \quad \text{in } (0, 1) \\ u(0) &= u(1) = 0\end{aligned}$$

mit

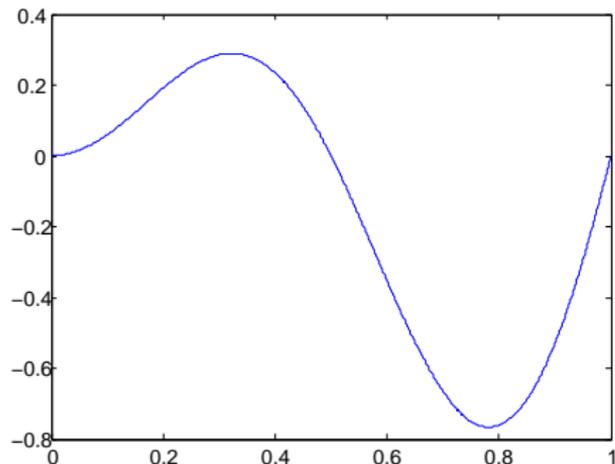
$$f(x) = ((2 - 4\pi^2)x - 0,5) \sin(2\pi x) + (2x^2 - x + 4) \pi \cos(2\pi x)$$

- ▶ Analytische Lösung:  $u(x) = x \sin(2\pi x)$ .

## › Testmodell



(a)  $u(x) = x \sin(2\pi x)$



(b) Approximation von  $u(x)$



## › Lösung des gekoppelten Systems

- ▶ Nächster Schritt: Lösung des gekoppelten Systems. Schwierigkeit: Keine Entkopplung möglich.



## › Lösung des gekoppelten Systems

- ▶ Nächster Schritt: Lösung des gekoppelten Systems. Schwierigkeit: Keine Entkopplung möglich.
- ▶ Zwei Ansätze zur Lösung:

## › Lösung des gekoppelten Systems

- ▶ Nächster Schritt: Lösung des gekoppelten Systems. Schwierigkeit: Keine Entkopplung möglich.
- ▶ Zwei Ansätze zur Lösung:
  - ▶ Iteratives Einsetzen der Lösungen für  $c$  und  $\varphi$ .

## › Lösung des gekoppelten Systems

- ▶ Nächster Schritt: Lösung des gekoppelten Systems. Schwierigkeit: Keine Entkopplung möglich.
- ▶ Zwei Ansätze zur Lösung:
  - ▶ Iteratives Einsetzen der Lösungen für  $c$  und  $\varphi$ .
  - ▶ Numerische Bestimmung der Nullstellen einer (nichtlinearen) Funktion

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

beispielsweise mit Hilfe eines Newtonverfahrens.

## › Lösung des gekoppelten Systems

- ▶ Nächster Schritt: Lösung des gekoppelten Systems. Schwierigkeit: Keine Entkopplung möglich.
- ▶ Zwei Ansätze zur Lösung:
  - ▶ Iteratives Einsetzen der Lösungen für  $c$  und  $\varphi$ .
  - ▶ Numerische Bestimmung der Nullstellen einer (nichtlinearen) Funktion

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

beispielsweise mit Hilfe eines Newtonverfahrens.

- ▶ Anschließend: Betrachtung des zeitabhängigen Gleichungssystems.