



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 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 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 Li^+ -Ionen in Struktur der Kathode
- ▶ Feststoff als Elektrolyt
- ▶ Nicht-poröse feste Grenzschicht zwischen Elektrolyt und Elektrode

› mathematisches Modell

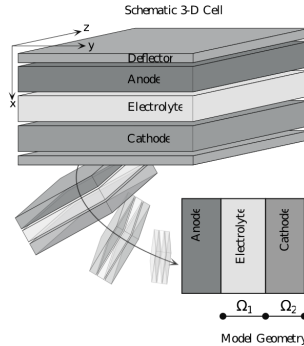


Abbildung: Vom drei- zum ein-dimensionalen Modell

› mathematisches Modell

Ω_1 : Modellierung durch Konzentration C_{Li^+} und Potential Φ . Im Einzelnen:

- ▶ Massenerhaltung:

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

› mathematisches Modell

Ω_1 : Modellierung durch Konzentration C_{Li^+} und Potential Φ . Im Einzelnen:

- ▶ Massenerhaltung:

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

- ▶ Nernst-Planck Fluss:

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

› mathematisches Modell

Ω_1 : Modellierung durch Konzentration C_{Li^+} und Potential Φ . Im Einzelnen:

- ▶ Massenerhaltung:

$$\partial_t C_{\text{Li}^+} = -\partial_{X_1} J_{\text{Li}^+}.$$

- ▶ Nernst-Planck Fluss:

$$J_{\text{Li}^+} = - \left(D_{\text{Li}^+} \partial_{X_1} C_{\text{Li}^+} + \frac{F D_{\text{Li}^+}}{RT} \partial_{X_1} (C_{\text{Li}^+} \partial_{X_1} \Phi) \right).$$

- ▶ elektrisches Potential:

$$-\varepsilon_b \partial_{X_1 X_1} \Phi = \varrho := F (C_{\text{Li}^+} - C_A).$$

› mathematisches Modell

Ω_2 : Modellierung durch Konzentration C_{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 Φ auf $\partial\Omega_1$ (Stern-Doppelschicht)

› mathematisches Modell

Ω_2 : Modellierung durch Konzentration C_{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 Φ auf $\partial\Omega_1$ (Stern-Doppelschicht)
- ▶ (nichtlineare) Neumann-Randbedingungen für C_{Li^+} , C_{Li} , Φ auf $\partial\Omega_1$ (Butler-Volmer-Gleichungen)

› mathematisches Modell

Ω_2 : Modellierung durch Konzentration C_{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 Φ auf $\partial\Omega_1$ (Stern-Doppelschicht)
- ▶ (nichtlineare) Neumann-Randbedingungen für C_{Li^+} , C_{Li} , Φ auf $\partial\Omega_1$ (Butler-Volmer-Gleichungen)
- ▶ Isolationsbedingung für C_{Li} am rechten Rand von Ω_2

› stationäres System

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

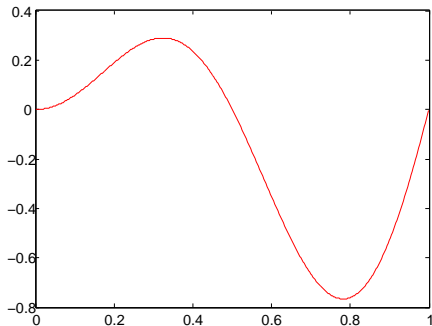
$$\begin{aligned}u''(x) + (x - 0,5) u'(x) + u(x) &= f(x) \quad \text{in } (0, 1) \\ u(0) &= u(1) = 0\end{aligned}$$

mit

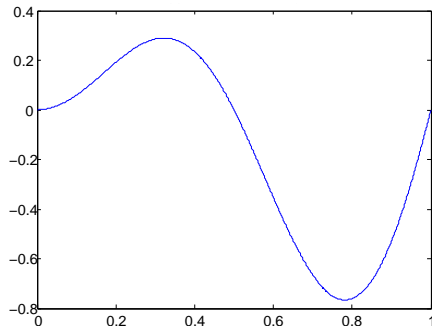
$$f(x) = ((2 - 4\pi^2)x - 0,5) \sin(2\pi x) + (2x^2 - x + 4) \pi \cos(2\pi x)$$

- ▶ 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 φ .

› 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 φ .
 - ▶ Numerische Bestimmung der Nullstellen einer (nichtlinearen) Funktion

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

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 φ .
 - ▶ Numerische Bestimmung der Nullstellen einer (nichtlinearen) Funktion

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

beispielsweise mit Hilfe eines Newtonverfahrens.

- ▶ Anschließend: Betrachtung des zeitabhängigen Gleichungssystems.