

Abb. 1 Mittels Simulation lässt sich die Temperatur in den Kühlkanälen und in den Zellen in einem Akku-Pack für Automobilanwendungen berechnen und darstellen.

Lithium-Ionen-Akkus modellieren

Um neue Materialien und Designs von Akkus zu entwickeln, ist ein tieferes Verständnis erforderlich. Hierbei hilft die mathematische Modellierung.

Andreas Nyman, Henrik Ekström und Ed Fontes

Lithium-Ionen-Akkus haben sich dank ihrer hohen Energie- und Leistungsdichte, hoher Zellspannungen und einem geringen Gewichts-zu-Volumen-Verhältnis zu den gängigsten wiederaufladbaren Energiespeichern für Anwendungen in der Unterhaltungselektronik und in Automobilen entwickelt. Der Bedarf, die Akkuleistung zu verbessern, macht eine mathematische Modellierung notwendig. Simulationen erlauben es, Entwurfsparameter und Betriebsbedingungen zu analysieren.

Modelle und Simulationen helfen, die Materialien und das Design von Akkusystemen zu verbessern und die Akkuleistung genau zu simulieren. Dieser Beitrag veranschaulicht dies anhand einiger Beispiele.

Das Newman-Modell

Mathematische Modelle können Zellspannung und -stromdichte während der Entladung und Aufladung zeitabhängig beschreiben und vorhersagen. Hierbei lassen sich auch Mechanismen für Alterung und Ausfall berücksichtigen und der Einfluss verschiedener Materialeigenschaften und Konstruktionsparameter untersuchen.

Das Arbeitstier für die High-Fidelity-Modellierung von Lithium-Ionen-Akkus ist das Newman-Modell. Dieses Modell für den Transport von Ionen in konzentrierten binären Elektrolyten basiert auf den Maxwell-Stefan-Gleichungen, die in kompakter Form für Lithium-Ionen-Elektrolyte angewendet werden. Newmans Team nutzte die Theorie der porösen

Elektrode in Kombination mit der Lithium-Interkalation in porösen Elektroden, um die Akkuelektroden zu beschreiben. Diese Theorie führt zu homogenen Elektrodenmodellen, bei denen das Elektrodenmaterial und der Porenelektrolyt als ein homogenes Gebiet behandelt werden.

Das Newman-Modell wurde im Laufe der Jahre weiterentwickelt und erweitert, um z. B. Designs mit mehreren Elektrodenmaterialien, die Bildung einer SEI-Schicht und alternative Elektrodenkinetik zu berücksichtigen. Das ursprüngliche 1D-Modell wurde später von COMSOL Multiphysics für 2D-, 2D-achsensymmetrische- und 3D-Modelle formuliert.

Durch ein Akkumodell lässt sich beispielsweise ein Entlade-Ladezyklus eines Hochenergie-Akkus für mobile Anwendungen darstellen. Zudem ist

es möglich, geometrische Parameter zu untersuchen und zu optimieren.

Während der Entladung steigt die Elektrolytsalzkonzentration in der negativen Elektrode an, in der positiven Elektrode sinkt sie, da Lithiumionen zwischen den Elektroden transportiert werden. Die Konzentrationsprofile in den Partikeln und dem Elektrolyten entspannen sich während der Ruhephase zu einem einheitlichen Profil. Da die Zellspannung von der lokalen Elektrolytsalzkonzentration abhängt, sinkt die Zellspannung langsam auf eine Gleichgewichtsspannung. Während des Ladevorgangs kehrt sich das Phänomen um.

Performance-Modelle eignen sich dazu, die für die Leistungslimitierung des Akkus verantwortlichen Prozesse herauszufinden und zu analysieren. Außerdem sind sie in der Lage zu bewerten, wie sich die Energie- und Leistungsdichte abhängig vom Design der Elektrode ändert.

Sicheres Thermomanagement

Die meisten Verluste erzeugen Wärme im Akku. Zudem kann das Akkusystem bei kalter Witterung und während der Inbetriebnahme eine Heizung benötigen, um zu funktionieren. Die Kühlung und Erwärmung des Akkusystems erfordern ein Wärmemanagement.

Mit einem physikbasierten Modell sind die verschiedenen Wärmequellen direkt aus dem Modell abzuleiten (Abb. 1). Die Wärmeabfuhr einer Akkuzelle oder eines Akkupacks muss schnell genug sein, damit keine Temperaturen auftreten, bei denen Zersetzungsreaktionen der Elektrode und des Elektrolyten ($>80\text{ }^{\circ}\text{C}$) auftreten. Zersetzungsreaktionen sind exotherm und führen zu einem weiteren Anstieg der Temperatur. Dieses „thermische Durchgehen“ führt zur Zerstörung der Zelle. Die Temperatur auf der Oberfläche von Zellen lässt sich während der experimentellen Prüfung überwachen. Ein thermisches Modell erlaubt es, die Temperatur im Inneren der Zelle aus der Messung an der Oberfläche abzuschätzen und damit unerwünschte Effekte wie interne Kurzschlüsse zu untersuchen, bei denen Hot Spots das thermische Durchgehen verursachen können.

Wärme entsteht, wenn eine Zelle entladen wird. Sie gelangt durch Konvektion und Strahlung in die Umgebung. Dadurch ist die Temperatur im Zellkern oft höher. Die Temperaturdifferenz zwischen dem Kern und den äußeren Bereichen nimmt zu, wenn die Zelle mit einer höheren Stromdichte entladen wird (Abb. 2). Infolgedessen kann das Elektrodenmaterial nahe des Zellkerns schneller altern als außen, da hohe Temperaturen einige Alterungsprozesse beschleunigen. Bei niedrigeren Temperaturen kann sich die Lithiumbeschichtung an Graphitelektroden erhöhen, was ebenfalls die Alterung beschleunigen kann.

Innerhalb großer Zellen schwanken die Temperaturen, da ungleiche Stromverteilungen zu ungleichmäßiger Wärmeentwicklung führen. Ein Performance-Modell großer Zellen muss die Wärmeentwicklung berücksichtigen, da die Nennleistung von der Temperatur abhängt.

Eine ungleichmäßige Temperaturverteilung kann auch auf Pack- und Modulebene auftreten. Das Heiz- und Kühlkonzept für den Normalbetrieb und die Inbetriebnahme konzentriert sich darauf, Gewicht und Stromverbrauch zu minimieren. Dabei gilt es, die Form der Kühlkanäle, den Durchfluss des Kühlfluids sowie die Form und Steuerung der Heizgeräte zu op-

timieren. Das Modell für das Thermomanagementsystem beinhaltet die Wärmeentwicklung in den Zellen, den Durchfluss der Kühlflüssigkeit und die Wärmeübertragung im Akkupack (Abb. 1). Die Größe der Zelle im Vergleich zur Größe des Kühlsystems sowie das Design des Wärmemanagementsystems beeinflussen die Effizienz der Kühlung.

Das Wärmemanagementsystem in einem Akku muss in der Lage sein, mit fehlerhaften Zellen umzugehen. Eine Fehlfunktion entsteht in der Regel durch einen Kurzschluss der Elektroden, hervorgerufen durch Metallablagerungen an der Kathode, die über den Elektrolyten wachsen und elektrischen Kontakt mit der Anode herstellen. Auch mechanische Schäden, beispielsweise durch Eindringen eines Fremdkörpers, können Kurzschlüsse verursachen. Ein Standard-Sicherheitstest für Lithium-Ionen-Akkus ist der „Nageltest“, bei dem ein Nagel in den Akku geschlagen wird, um einen Kurzschluss zu erzeugen. Der Nagel leitet den Strom als externer Stromkreis mit sehr geringem Widerstand, während sich der Bereich um den Nagel wie bei einer Entladung verhält.

Bei einem Kurzschluss ist die Stromdichte um das durchdringende Objekt sehr hoch, was zu Joulescher Erwärmung und einer erhöhten lokalen Temperatur führt. Wenn die Temperatur hoch genug ist, führt die katalytische Verbrennung der Akkumaterialien zu einem thermischen Durchgehen der Zelle. Bei unsachgemäßem Design endet dieser Prozess in einem Brand und kann sogar zur Explosion des Akkus führen.

Charakterisierung und Alterung

Aus der Theorie und den mathematischen Modellen geht hervor, dass Lithium-Ionen-Akkus hochgradig nichtlineare Systeme sind, bei denen viele Phänomene gleichzeitig beteiligt sind, insbesondere elektrische Stromleitung, Transport von Ionen, heterogene elektrochemische Reaktionen, homogene chemische Reaktionen, Wärmetransport und Fluidströmung.

Mit der Zeit verlieren Lithium-Ionen-Akkus an Kapazität, und der In-

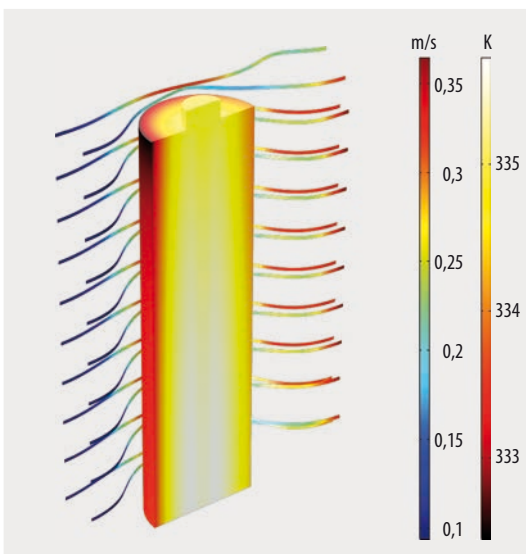


Abb. 2 Die Temperaturverteilung in K zeigt, wie bei der Entladung die Temperaturdifferenz zwischen Kern und Außenbereichen steigt, wenn die aktiv luftgekühlte zylindrische Akkuzelle mit höheren C-Raten entladen wird.

nenwiderstand nimmt zu. Nach einer Weile kann der Akku nicht mehr die erforderliche Energie oder Leistung liefern und muss ausgetauscht werden. Ein Performance-Modell kann die Reaktionen, die für diese Alterung verantwortlich sind, berücksichtigen. Die Kombination von experimentellen Ergebnissen mit Simulationen erlaubt es, die Lebensdauer für verschiedene Betriebsbedingungen abzuschätzen. Eine ordnungsgemäße Auslegung oder Kontrolle der Betriebsbedingungen hilft, eine beschleunigte Alterung zu vermeiden.

Eine Methode zur Analyse des Alterungszustands von Akkus ist die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS). Dabei wird einem gegebenen pseudostationären Potential eine kleine sinusförmige Störung hinzugefügt. Verzögernde Prozesse im Akku können die Stromantwort zeitlich verschieben. Zeitverzögerung und Stärke der Stromantwort fallen für verschiedene Frequenzen unterschiedlich aus: Bei kleinen Frequenzen können Elektrolyt- und Festkörperdiffusion zu den Verzögerungen führen, bei größeren Frequenzen treten kinetische Effekte auf. So lassen sich Prozesse mit unterschiedlichen Zeitskalen unterscheiden und Material- und kinetische Eigenschaften der Zelle abschätzen (Abb. 3). Das Verfahren liefert simulierte Spektrogramme, die mit experimentellen Gegenständen zu vergleichen sind. Zudem ist es möglich, ausgewählte Parameter automatisch an experimentelle Daten anzupassen. Hierbei wurde das Newman-Modell um das EIS-Verfahren erweitert.

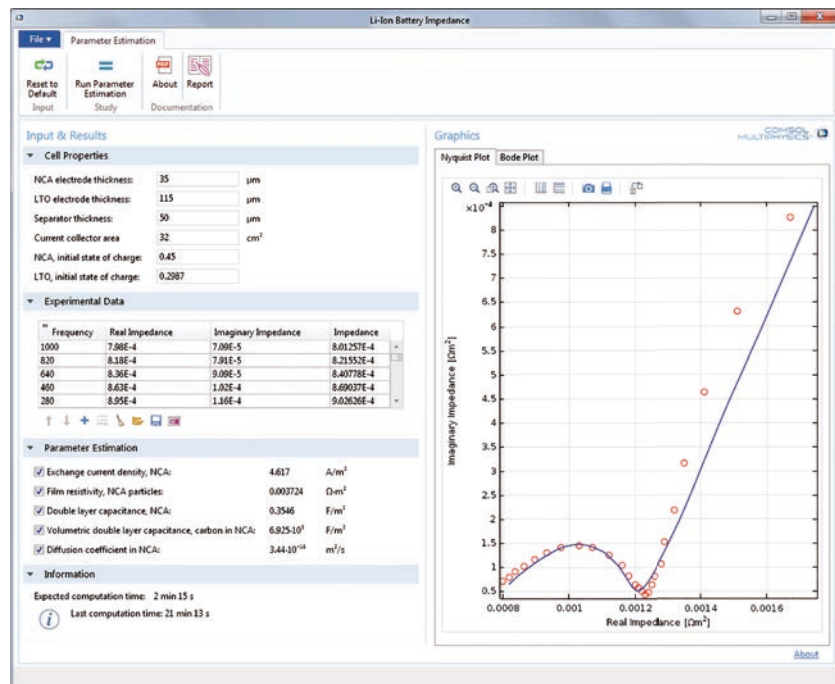


Abb. 3 Nyquist-Plot von experimentellen Messungen im Vergleich zu den Ergebnissen physikalischer Modelle des EIS-Verfahrens. Hierbei verhindert es ein zweites Material, das nicht im Modell berücksichtigt wurde, einen perfekten Fit zu erreichen.

Physikbasierte Performance-Modelle des EIS-Verfahrens sind mit experimentellen Messungen kombinierbar, um die Auswirkungen der Alterung und des Zerfalls des Akkumaterials auf Zellebene zu untersuchen.

Jenseits des Newman-Modells

Heterogene Modelle erlauben es im Gegensatz zum homogenen Modell, die Geometrie des Materials im Detail zu analysieren. Dies ist möglich durch die Konstruktion der Geometrie aus Micrograph-Aufnahmen.

Physikbasierte Modelle in Form partieller Differentialgleichungen

können Lithium-Ionen-Akkus genau beschreiben. Für die Weiterentwicklung der Akkus sind neue Modelle und Formulierungen nötig, welche die grundlegenden Prozesse zur Bestimmung der Zelleistung beschreiben können. Neue Materialien und Designs erfordern ein tieferes Verständnis. Modelle und Simulationen sind der richtige Weg, um dies zu erlangen.

Autoren

Andreas Nyman, Intertek, www.intertek.se,
Henrik Ekström und **Ed Fontes**, COMSOL,
www.comsol.com

Das Physikportal

pro-physik.de



Registrieren Sie sich jetzt **kostenfrei** für das

COMSOL Webinar

Wie man Parameter für digitale Akku-Modelle bestimmt

Donnerstag, 27. Februar 2020, 14:00 Uhr

<http://comsol.com/c/9x6x>

