

Kalle Manninen

**IONIEN DIFFUUSIO LITIUMIONIAKUN
ELEKTROLYYTISSÄ**
numeerinen mallinnus

Fysiikka
Kandidaatintyö
Toukokuu 2020

TIIVISTELMÄ

Kalle Manninen: Ionien diffuusio litiumioniakun elektrolyytissä
Kandidaatintyö
Tampereen yliopisto
Teknis-luonnontieteellinen
Toukokuu 2020

Tässä työssä tutkittiin litiumioniakun ionikonsentraatiota anodin ja katodin välisessä separaattorissa. Tavoitteena oli tutkia eri lämpötiloissa konsentraation muutosnopeutta vertailemalla sitä tasapainotilanteeseen, jolloin diffuusio ei enää vaikuta. Akusta tehtiin Matlabilla mallinnus, jossa ionikonsentraatioon vaikuttivat vain diffuusion ja lämpötilan yhteisvaikutukset. Mallinnuksessa ionikonsentraation muutosnopeutta tutkittiin eri arvoilla, kuten vaihtamalla lämpötilaa tai muuttamalla separaattorin paksuutta vakiolämpötilassa. Myös diffuusiovakiolle johdettiin kaava, jolla diffuusiovakio voitiin laskea eri lämpötiloille yhden tunnetun arvon perusteella.

Tuloksista ei kovin suuria johtopäätöksiä voitu tehdä, koska mallinnus itsessään oli yksinkertainen. Todellisuudessa akkujen toimintaan vaikuttavat hyvin monet tekijät ja niiden huomioon ottaminen olisi laajentanut työn liian suureksi.

Avainsanat: Litiumioniakku, diffuusio, ionimigraatio, elektrolyytti, konsentraatio

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck -ohjelmalla.

SISÄLLYSLUETTELO

1	Johdanto	1
2	Teoria	2
2.1	Ionidiffuusion mallinnus	3
2.2	Ionimigraation mallinnus	5
2.3	Arrheniuksen yhtälö diffuusiolle	6
3	Mallinnus Matlabilla	7
4	Tulosten käsittely	8
5	Yhteenveto	12
	Lähdeluettelo	13
	Liite A Matlab-skriptat	14

1 JOHDANTO

Akkuja käytetään monissa nykymaailman laitteissa. Niiden tarve on ollut suuressa kasvussa kannettavien tietokoneiden, tablettien, sähköautojen ja älypuhelimien suosion johdosta. Myös tuuli- ja aurinkoenergian säilyttämiseen tarvitaan akkuja. Akkuja kehitetään koko ajan tehokkaammiksi, kevyemmiksi ja turvallisemmiksi ja niiden elinikää pyritään pidentämään. 1970-luvun lopulla kaksi erillistä tutkimusryhmää havainnollisti litiumkoolttioksidin (LiCoO_2) sopivan katodiksi laadattaviin litiumioniakkuihin. Ensimmäinen kaupallinen litiumioniakku ilmestyi vuonna 1991 Sonyltä [8].

Suomessa litiumioniakkujen raaka-aineista ei ole pulaa. Euroopan suurin spodumeeni-esiintymä löytyy Kaustisen alueelta. Spodumeenista ($\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$) voidaan erottaa litiumia akkuja varten. Suomen valtiokin on kiinnostunut akkuteollisuudesta. Valtion omistuksessa oleva Suomen Malminjalostus Oy suunnittelee Suomeen kahta tehdasta, joista saataisiin tarvittavia materiaaleja litiumioniakkujen varten [7].

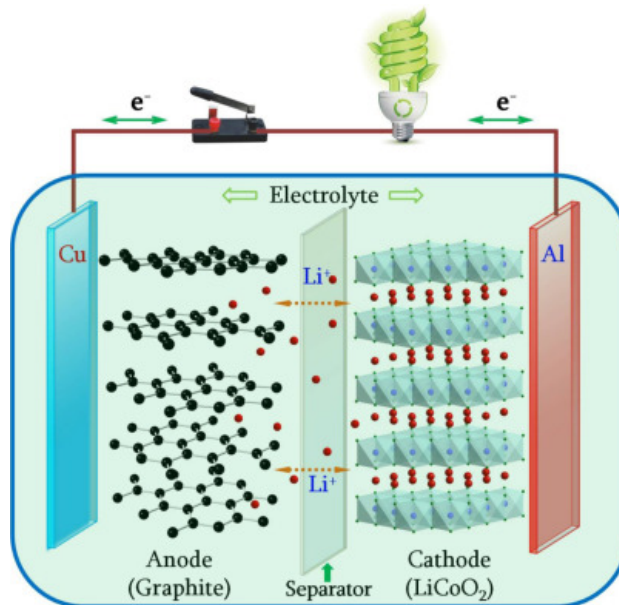
Litiumioniakkujen etu moniin muihin akkuihin verrattuna on niiden korkea energiatiheys, suuri nimellisjännite, ympäristöystävällisyys ja kustannustehokkuus. Tässä työssä pohditaan litiumioniakun suorituskykyyn vaikuttavia tekijöitä yleisesti sekä mallintamalla Matlabilla.

Ensimmäiseksi työssä tutustutaan akun toimintaperiaatteeseen ja ilmiöihin, jotka liikuttavat ioneja akun sisällä. Toisessa kappaleessa johdetaan ionien liikkuvuuteen liittyvät kolme kaava. Kaavat ovat ionidiffuusio, ionimigraatio ja Arrheniuksen yhtälö diffuusiolle. Kolmannessa luvussa kerrotaan, mitä ja miten Matlabilla mallinnetaan. Myös Matlabin sisäänrakennettua funktiota kuvaillaan tarkemmin ja miten tämän funktion alifunktioilla saadaan eri ehdot annettua. Neljännessä luvussa esitellään ja verrataan tuloksia. Kappaleen lopussa esitellään muita akkuun vaikuttavia tekijöitä, joita ei kuitenkaan mallinnuksessa huomioitu. Viidennessä luvussa on yhteenveto mitä työssä tehtiin, millaisia tuloksia saatiin ja miten mallia voisi parantaa tai jatkaa.

2 TEORIA

Akku on sähkökemiallinen pari, jonka toiminta perustuu neljään peruskomponenttiin: katodiin, anodiin, elektrolyyttiin ja eräänlaiseen kalvoon, separaattoriin. Kun akku on täysin ladattu, toimii anodi negatiivisena kohtiona ja katodi positiivisena kohtiona. Tällöin elektronit kulkevat anodilta katodille ja sähkövirta katodilta anodille. Akun latauksen aikana merkit ja suunnat ovat vastakkaiset. Elektrolyyttinä on aine, joka johtaa sähköä jossain liuoksessa. Yleensä elektrolyytin liuoksena toimii vesi, mutta litiumioniakuissa se on jokin orgaaninen liuos, koska litium reagoi voimakkaasta veden kanssa. Litiumioniakuissa elektrolyyttinä toimii usein jokin litiumin yhdiste, kuten litiumheksafluorofosfaatti (LiPF_6) [9]. Kuvassa 2.1 esitetään litiumioniakun rakenne.

Akkujen toiminta perustuu ionien liikkumiseen. Ionit liikkuvat jännite-eron vuoksi elektrodien välillä. Tätä liikettä kutsutaan *ionimigraatioksi* (*ion migration*). Toinen syy, miksi ionit liikkuvat akussa, on ionien konsentraatioerot elektrodien välillä. Tätä kutsutaan *ionidiffuusioksi* (*ion diffusion*) ja se halutaan minimoida akun suunnittelussa. [6]



Kuva 2.1. Litiumioniakun rakenne [2].

Litiumioniakkuja mallintaminen onnistuu yksinkertaisesti käyttämällä *Fickin lakeja diffuusiosta* (*Fick's laws of diffusion*) ja *Fickin lakeja ionimigraatiolle* (*Fick's First law for Ion Migration*) [6]. Myös Arrheniuksen yhtälöä tarvitaan, jotta diffuusiokerto saadaan laskettua eri lämpötiloissa yhden tiedetyn arvon perusteella.

2.1 Ionidiffuusion mallinnus

Seuraava yksinkertainen malli ionidiffuusiolle on johdettu John Summerfieldin artikkelissa, *Modeling the Lithium Ion Battery* [6].

Reaktioiden nopeus riippuu kinetiikasta ja termodynamiikasta. Yleisesti esitettynä reaktion etenemisnopeus

$$rate \propto (\text{kineettiset termit})(\text{termodynaamiset termit}). \quad (2.1)$$

Yksinkertaisille tapauksille kineettiset termit voidaan kuvata Arrheniuksen yhtälöillä

$$rate \propto (e^{-E_a/RT})(\text{termodynaamiset termit}), \quad (2.2)$$

missä E_a on reaktion tarvitsema aktivaatioenergia, R on kaasuvakio ja T lämpötila.

Kvanttimekaniikkaa ja statistista mekaniikkaa käytetään kaavan johtamiseen haluttuun muotoon. Ensimmäisenä approksimaationa käytetään molekulaarisen mekaniikan työkaluja. Atomit ja molekyylit liikkuvat voimakentässä, joka on verrannollinen etäisyyden neliöön. Partikkelien oletetaan pysyvän kuutiollisessa hilassa. Partikkelin alkutila on sen nykyisen hilan paikka. Siirtymätila on sen liike hilalta toiselle ja lopullinen tila on se, mihin partikkeli on lopulta siirtynyt. Oletetaan, että nämä kolme eri tilaa voidaan mallintaa yksiuotteisena harmonisena värähtelijänä. Oletetaan myös, että tilojen väliset energiaerot ovat samat, eli niiden värähdystaajuudet ovat samat.

Energia eri tasoilla n on kvantittunut, ja tilojen energiat ovat

$$E^n = (n + 1/2)h\nu, n = 0, 1, 2, \dots \quad (2.3)$$

missä h on Planckin vakio ja ν on värähtelytaajuus.

Oletetaan, että lämpökapasiteetti pysyy vakiona. Jos energiatasot ovat vakioita, myös tilavuus on vakio. Tavallisissa paineissa valosähköisen ilmiön vaikutukset ovat pieniä verrattuna sisäiseen energiaan U . Tämän approksimaation takia vain alkutilan E_1 , siirtymätilan E_{\ddagger} ja lopputilan E_2 energioilla on merkitystä. Jotta partikkeli voi siirtyä alkutilasta lopputilaan, täytyy partikkelilla olla siirtymätilan energia. Tämä energia vastaa värähdystaajuutta ν . Oletetaan, että energiat ovat jakautuneet Boltzmannin jakauman mukaisesti. Tällöin alkutilassa olevien partikkeleiden osuus, niiden joilla on suurempi energia kuin siirtymätilalla, on $n_1(\ddagger)/N_1$ eli

$$\frac{n_1(\ddagger)}{N_1} = \frac{e^{-(E_{\ddagger}^0 + h\nu/2)/kT} + e^{-(E_{\ddagger}^0 + 3h\nu/2)/kT} + e^{-(E_{\ddagger}^0 + 5h\nu/2)/kT} + \dots}{e^{-(E_1^0 + h\nu/2)/kT} + e^{-(E_1^0 + 3h\nu/2)/kT} + e^{-(E_1^0 + 5h\nu/2)/kT} + \dots} = e^{-(E_{\ddagger}^0 - E_1^0)/kT}, \quad (2.4)$$

missä k on Boltzmannin vakio. Samaan tapaan lopputilassa olevien partikkeleiden osuus, joilla on suurempi energia kuin siirtymätilalla on

$$\frac{n_2(\ddagger)}{N_2} = e^{-(E_{\ddagger}^0 - E_2^0)/kT}. \quad (2.5)$$

Nyt reaktion etenemisnopeus on

$$rate \propto \frac{n_1(\ddagger)}{N_1} - \frac{n_2(\ddagger)}{N_2} \propto e^{-(E_{\ddagger}^0 - E_1^0)/kT} - e^{-(E_{\ddagger}^0 - E_2^0)/kT} = c \cdot e^{-(E_{\ddagger}^0 - E_1^0)/kT} \left[1 - e^{-(E_1^0 - E_2^0)/kT} \right], \quad (2.6)$$

missä c on vakio taajuuteen ν verrattuna. Nyt aktivaatioenergia on $E_{\ddagger}^0 - E_1^0$ ja muutos sisäenergiassa tilalta 1 tilaan 2 on $E_2^0 - E_1^0$.

Yleisesti, kun lämpötila ja paine ovat vakioita, ΔG :llä kuvataan energioita ja samalla k korvataan kaasuvakiolla R . Tällöin kineettiset termit ovat muotoa $(c \cdot e^{-\Delta G_a/RT})$ ja termodynaamiset termit $(1 - e^{\Delta G/RT})$.

Ionidiffuusio litiumioniakkujen elektrolyytissä on termodynaamisesti kontrolloitu prosessi, missä energianmuutos on pieni eli $|\Delta G| \ll RT$. Tässä tapauksessa $1 + e^{\Delta G/kT} \cong 1 + \Delta G/RT$, jolloin etenemisnopeus on

$$rate \cong c \cdot e^{-\Delta G_a/RT} \left| \frac{\Delta G}{RT} \right|. \quad (2.7)$$

Otetaan yhtälössä seuraavaksi huomioon diffuusio ja konsentraatio. Konsentraatio kohdassa x on $c(x)$ ja ioni diffundoituu etäisyydelle a . Nyt konsentraatio kohdassa $x + a$ on

$$c(x + a) = c(x) + a \frac{dc}{dx}. \quad (2.8)$$

Kemiallinen potentiaali kohdassa x on $\mu(x)$ ja kohdassa $x + a$

$$\mu(x + a) = \mu(x) + a \frac{d\mu(x)}{dx}. \quad (2.9)$$

Litiumionin diffuusiolle aktivaatioenergia on ΔG_a . Lyhyillä matkoilla voidaan olettaa, että $|\Delta G| \ll RT$ diffuusiossa jolloin saadaan

$$rate \propto e^{-\Delta G_a/RT} \left| \frac{\Delta G}{RT} \right|, \quad (2.10)$$

missä $\Delta G = G(x + a) - G(x)$. Koska jokainen partikkeli on pakotettu kuutiolliseen hilaan, voivat ne liikkua kuuteen eri suuntaan, joiden todennäköisyydet ovat yhtä suuret. Hyppyjen määrä diffuusion suuntaan on $\frac{\nu}{6} e^{-\Delta G_a/RT}$ yhden sekunin aikana. Jos oletetaan, että Gibbsin vapaaseen energiaan vaikuttaa vain kemiallinen potentiaali, niin saadaan johdettua

$$\frac{\Delta G}{RT} = \frac{\mu(x + a)}{RT} - \frac{\mu(x)}{RT} = \frac{a}{RT} \frac{d\mu(x)}{dx}, \quad (2.11)$$

jolloin etenemisnopeus on

$$rate = \frac{\nu}{6} e^{-\Delta G_a/RT} \left(-\frac{a}{RT} \frac{d\mu}{dx} \right). \quad (2.12)$$

Olkoon J vuo, joka kertoo liuoksen ionien määrän aikayksikössä pinta-alan läpi etäisyydellä x . Tällöin on voimassa

$$J = n(x) \frac{\nu}{6} e^{-\Delta G_a/RT} \left(-\frac{a}{RT} \frac{d\mu}{dx} \right), \quad (2.13)$$

missä $n(x)$ on liuoksen ionien määrä pinta-alayksikössä. Koska on $n(x) = a \cdot c(x)$, saadaan vuo muotoon

$$J = -\frac{a^2 \nu}{6} e^{-\Delta G_a/RT} \left(\frac{c(x)}{RT} \frac{d\mu}{dx} \right). \quad (2.14)$$

Kun muistetaan, että kemiallinen potentiaali voidaan ilmaista muodossa

$$\mu(x) = \mu^o + RT \ln \gamma(x) x_s(x), \quad (2.15)$$

missä $\gamma(x)$ on aktiivisuuserroin ja $x_s(x)$ on molekyylien osuus etäisyydellä x . Laimelle liuoksille aktiivisuuserroin on vakio ja $x_s(x) \approx c(x)$, koska liuottimen konsentraatio on paljon suurempi kuin liukenevan aineen. Sijoitetaan $c(x)$ ja derivoidaan paikan suhteen puolittain, jolloin

$$\frac{d\mu(x)}{dx} = \frac{RT}{c(x)} \left(\frac{dc(x)}{dx} \right). \quad (2.16)$$

Yhdistämällä tämä kaavaan 2.14 saadaan

$$J = -\frac{a^2 \nu}{6} e^{-\Delta G_a/RT} \left(\frac{dc(x)}{dx} \right). \quad (2.17)$$

Vuo kertoo ionien määrän aikayksikössä pinta-alayksikön läpi, joten $J = dc/dt$. Diffuusiokerroin D on määritelty

$$D = \frac{a^2 \nu}{6} e^{-\Delta G_a/RT}, \quad (2.18)$$

joten vuo on muotoa

$$J = -D \frac{dc(x)}{dx}. \quad (2.19)$$

On hyvä huomata, että elektrolyytti ei kuitenkaan ole laimea liuos litiumioniakussa. Tätä voidaan kuitenkin korjata pienentämällä diffuusiokerrointa, jolloin litiumionit eivät kulje kalvon läpi niin nopeasti. Tämä on elektrolyytin huokoisuus ϵ . Sijoittamalla kaavan 2.19 termin $c(x)$:n paikalle c , lisäämällä huokoisuuskerroin ϵ ja vuon määritelmä, saadaan

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{D}{\epsilon} \frac{\partial c}{\partial x}. \quad (2.20)$$

Tämä on haluttu yhtälö diffuusion mallinnusta varten.

2.2 Ionimigraation mallinnus

Seuraava yksinkertainen malli ionimigraatiolle on johdettu John Summerfieldin artikkelissa, *Modeling the Lithium Ion Battery* [6].

Litiumioniakkuun kohdistuva työ paineen ja tilavuuden muutoksesta johtuen voidaan olettaa hyvin pieneksi verrattuna kemiallisen potentiaalın tekemään työhön. Tällöin ionien siirtyessä kemiallisesta potentiaalista μ toiseen paikkaan $\mu + d\mu$, on tehty työ $dw = d\mu$. Kemiallisen potentiaalın riippuvuus paikasta x täytyy huomioida, jolloin

$$dw = d\mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial x} \right) dx. \quad (2.21)$$

Työn määritelmästä saadaan $dw = -\mathbf{F}dt$, missä \mathbf{F} on työtä vastustava voima. Tästä saadaan

$$\mathbf{F} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial x} \right) dx. \quad (2.22)$$

Nyt sähkökemiallinen potentiaali

$$\mu(x) = \mu^o + RT \ln a, \quad (2.23)$$

missä a on liuenneen aineen aktiivisuuskerroin. Aktiivisuuskerroin voidaan korvata laimeassa liuoksessa konsentraatiolla paikan suhteen $c(x)$. Ottamalla vielä derivaatta paikan suhteen saadaan

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial x} \right) = -RT \left(\frac{\partial \ln c(x)}{\partial x} \right) = -\frac{RT}{c} \left(\frac{\partial c(x)}{\partial x} \right). \quad (2.24)$$

Tämä vastaa myös termodynaamista voimaa eli

$$\mathbf{F} = -\frac{RT}{c} \left(\frac{\partial c(x)}{\partial x} \right), \quad (2.25)$$

josta saadaan

$$\left(\frac{\partial c(x)}{\partial x} \right) = -\frac{c\mathbf{F}}{RT}. \quad (2.26)$$

Kun ioni liikkuu liuoksessa, sen varaus on ze , missä z on hapetusluku ja e yhden elektronin varaus. Ioni on liikkeessä, joten siihen vaikuttaa sähkökenttä \mathbf{E} voimalla $\mathbf{F} = ze\mathbf{E}$. Yhteen mooliin ioneja kohdistuu siis voima $N_A ze\mathbf{E} = zF\mathbf{E}$, missä N_A on Avogadron vakio ja F Faradayn vakio. Yhdistämällä nämä tiedot kaavaan 2.26 saadaan

$$\frac{\partial c(x)}{\partial x} = -\frac{zF\mathbf{E}c}{RT}. \quad (2.27)$$

Jännite φ muuttuu akun latautuessa ja purkautuessa, jolloin $\mathbf{E} = \partial\varphi/\partial x$. Nyt sijoittamalla jännitteen muutos ja kaava 2.27 kaavaan 2.19 saadaan

$$\frac{\partial c(x)}{\partial t} = -\frac{zFcD}{RT\epsilon} \frac{\partial \varphi}{\partial x}, \quad (2.28)$$

missä D on diffuusiovakio ja ϵ huokoisuuskerroin.

2.3 Arrheniuksen yhtälö diffuusiolle

Diffuusiovakio D riippuu lämpötilasta. Lämpötilan laskiessa diffuusiovakio pienenee ja akun suorituskyky heikkenee. Tiedetään, että litiumioniakulle diffuusiovakio 298 K lämpötilassa on noin $D(298) = 7,5 * 10^{-10}$ m/s [6]. Tätä tietoa ja Arrheniuksen yhtälöä käyttämällä voidaan approksimoida diffuusiovakio myös muille lämpötiloille T .

Diffuusiovakio lämpötilan funktiona on

$$D(T) = \frac{k_B T}{6\pi r \mu(T)}, \quad (2.29)$$

missä k_B on Boltzmannin vakio, r ionin säde, T lämpötila ja $\mu(T)$ dynaaminen viskositeetti. Diffuusiovakio riippuu siis suoraan lämpötilasta ja dynaamisen viskositeetin kautta uudelleen lämpötilasta. Dynaaminen viskositeetti seuraa Arrheniuksen yhtälöä

$$\mu(T) = \mu_0 e^{\frac{E}{RT}}, \quad (2.30)$$

missä R on kaasuvakio, μ_0 jokin lämpötilasta riippumaton vakio ja E aktivoitumisenergia. Nyt diffuusiovakio saadaan muotoon

$$D(T) = \frac{k_B T}{6\pi r \mu_0 e^{\frac{E}{RT}}}. \quad (2.31)$$

Samaan tapaan saadaan muodostettua yhtälö tiedetylle diffuusiovakiolle lämpötilassa 298 K

$$D(298) = \frac{k_B 298}{6\pi r \mu_0 e^{\frac{E}{R298}}}. \quad (2.32)$$

Laskemalla kaavojen 2.31 ja 2.32 suhdeluku

$$\frac{D(T)}{D(298)} = \frac{\frac{k_B T}{6\pi r \mu_0 e^{\frac{E}{RT}}}}{\frac{k_B 298}{6\pi r \mu_0 e^{\frac{E}{R298}}}} = \frac{T}{298} e^{(\frac{1}{T} - \frac{1}{298})E}, \quad (2.33)$$

saadaan lopulta laskettua

$$D(T) = D(298) * \frac{T}{298} e^{(\frac{1}{T} - \frac{1}{298})E}, \quad (2.34)$$

jolla voidaan approksimoida diffuusiovakiota halutussa lämpötilassa T .

3 MALLINNUS MATLABILLA

Mallinnuksen tavoitteena on selvittää akun suorituskyky eri lämpötiloissa. Mallilla voidaan laskea, kuinka nopeasti ionikonsentraatio lähestyy tasapainotilaa separaattorissa. Mitä nopeammin tasapainotilaa lähestytään, sitä tehokkaammin akku toimii. Mallinnuksessa otetaan huomioon vain lämpötila ja diffuusio.

Malli pohjautuu Lawrence F. Shampinen ja Jacek Kierzenkan esimerkkiin osittaisdifferentiaaliyhtälön ratkaisemisesta Matlabilla, *pdex1* [4]. Matlabin sisäänrakennetulla *pdepe*-funktiolla voi ratkaista osittaisdifferentiaaliyhtälön

$$c\left(x, t, u, \frac{\partial u}{\partial x}\right) \frac{\partial u}{\partial t} = x^{-m} \frac{\partial}{\partial x} \left(x^m f\left(x, t, u, \frac{\partial u}{\partial x}\right) \right) + s\left(x, t, u, \frac{\partial u}{\partial x}\right), \quad (3.1)$$

missä m on symmetria, s on lähde-termi, f on vuo ja c on kerroin osittaisderivaatalle ajan suhteen. Tässä mallinnuksessa ei ole lähde-termiä, joten $s = 0$.

Matlabin *pdepe*-funktiolle syötetään kuusi argumenttia: parametri symmetrialle, kolme kahvaa alifunktiolle, paikka ja aika

$$pdepe(m, @pdefun, @icfun, @bcfun, xmesh, tmesh). \quad (3.2)$$

Symmetriana on $m = 0$, joka vastaa laattasymmetriaa. Muut vaihtoehdot ovat 1 ja 2, mitkä vastaavat lieriö- ja pallosymmetriaa. Alifunktio *pdefun* laskee osittaisdifferentiaaliyhtälön 3.1 kertoimet c , f ja s . Alifunktio *icfun* laskee alkuehdot paikan funktiona ajan hetkellä $t = 0$. Alifunktio *bcfun* laskee reunaehdot ajan funktiona anodilla ja katodilla. Halutut paikan ja ajan kohdat annetaan kohtiin *xmesh* ja *tmesh* vektoreina.

Alifunktioon *pdex1ic* syötetään alkuehto konsentraatiolle separaattorissa. Se on mielivaltaisesti valittu $\exp(-500000 \cdot x)$. Tällöin konsentraatio tippuu jyrkästi paikan x funktiona. Anodilla konsentraatio on 1 M ja katodilla 0 M. Molemmat konsentraatiot ovat ajasta riippumattomia ja ne annetaan alifunktiolle *pdex1bc* reunaehdoiksi. Reunaehto on muodossa

$$p(x, t, u) + q(x, t) f\left(x, t, u, \frac{\partial u}{\partial x}\right) = 0. \quad (3.3)$$

Anodin konsentraatio saadaan kiinnitettyä 1 M konsentraatioon asettamalla $p_l = u_l - 1$ ja katodi 0 M konsentraatioon $p_r = u_r - 0 = u_r$. Tässä p_l tarkoittaa termiä $p(x, t, u)$ vasemmalla puolella eli anodilla. Samoin q_r on $q(x, t)$ oikealla puolella eli katodilla.

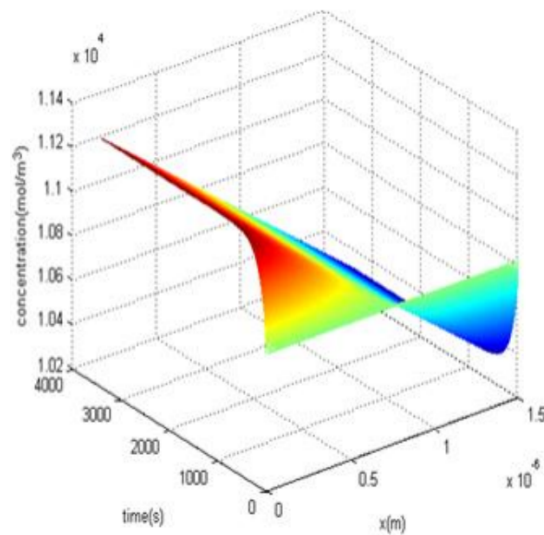
Huokoisuusvakiona käytetään $\epsilon = 0,724$, separaattorin paksuus on $d = 2,5 \cdot 10^{-5}$ m ja lämpötilassa 298 K diffuusiovakio on $D = 7,5 \cdot 10^{-10}$ m/s [6]. Diffuusiovakio lasketaan kaavalla 2.34 eri lämpötiloilla. Tämä on tärkeää, sillä tasapainon saavuttamiseen käytetty aika riippuu juurikin diffuusiovakiosta. Kun ajan annetaan kulua mallinnuksessa, litiumionit virtaavat elektrodien välillä ja konsentraatio alkaa muuttua separaattorissa. Kun aikaa on kulunut riittävästi, konsentraatio ei enää muutu, vaan se saavuttavat tasapainotilan. Kun 36.8% (e^{-1} osa) tasapainotilan konsentraatiosta on saavutettu, otetaan siihen kulunut aika ylös. Tämä aika saadaan laskemalla pinta-alan integraali ja vertaamalla sitä tasapainotilan pinta-alaan. Tämä toistetaan lämpötilavälille -23–63 °C kaavojen 2.20 ja 2.34 avulla.

Tasapainotilaksi oletetaan suoran yhtälö anodin 1 M konsentraatiosta katodin 0 M konsentraatioon. Tätä tilannetta lähestytään kun aika kasvaa rajatta.

Kun tarkkoja tuloksia laskettiin taulukkoon 4.1 ja kuviin 4.4 ja 4.6, käytettiin aika-askeleiden määränä $n = 5000$. Näin differentiaaliyhtälöt saatiin laskettua tarkasti. Muihin kuviin on käytetty $n = 60$, jotta kuvien kolmiulotteisuus on helpommin hahmotettavissa, eikä niiden laskeminen ja piirtäminen vie liikaa aikaa.

4 TULOSTEN KÄSITTELY

Saatuja tuloksia verrattiin kuvaan 4.1, joka on Mohammed Shemsu Nesron artikkelista, *Simplified Multiphysics Model for All-Solid-State Microbatteries* [3]. Kuvassa 4.1 konsentraation käyttäytyminen hyvin samankaltaisesti kuin mallinnuksesta saadussa kuvassa 4.2. Vain alkuehto, eli konsentraatio separaattorissa ajan hetkellä $t = 0$, näyttäisi olevan erilainen. Alkuehto ja kuvakulma asetettiin samankaltaisiksi ja mallinnus laskettiin uudelleen. Näin saatu kuva 4.3 ja vertailun kohteena oleva kuva 4.1 ovat lähes täysin identtiset, mikä antaa luottoa mallinnuksen totuudenperäisyyteen.



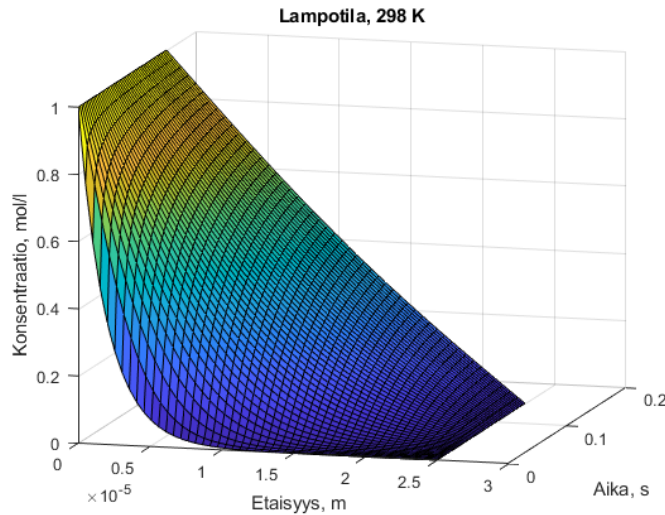
Kuva 4.1. Elektrolyytin konsentraatioprofiili [3].

Kuvassa 4.2 nähdään konsentraation muutos separaattorissa ajan ja paikan funktiona 25 °C:ssa. Anodi on kuvassa paikassa $x = 0$ m ja katodi $x = 2.5 \cdot 10^{-5}$ m. Kuvasta nähdään myös, että 0,15 sekunin kuluttua tasapainotila on jo lähes saavutettu, sillä konsentraatio on lähes suora viiva anodin 1 M konsentraatiosta katodin 0 M konsentraatioon. Kun aika tasapainotilan saavuttamiseen laskettiin, käytettiin suoran yhtälöä tasapainotilana. Tällä ei ole kuitenkaan tulosten kannalta lähes minkäänlaista eroa siihen, että tilannetta verrattaisiin 0,15 sekunin tilanteeseen.

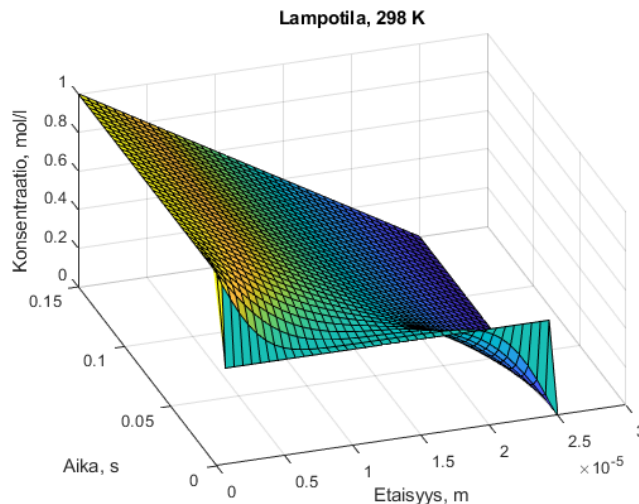
Kuvassa 4.4 on tasapainotilan saavuttamiseen tarvittu aika. Samat lukuarvot on esitetty tarkasti taulukossa 4.1. Kun lämpötila kasvaa, myös diffuusiovakio kasvaa, joten tasapainotila saavutetaan nopeammin. Lämpötilalla on akun suorituskykyyn suuri vaikutus, sillä se vaikuttaa myös reaktionopeuksiin ja sitä kautta akun tuottamaan tehoon. Samalla myös akun sisäinen resistanssi pienenee [1]. Akun sisäresistanssi pienenee lämpötilan noustessa, koska ionit pystyvät liikkumaan vapaammin.

Kuvaan 4.5 on laskettu konsentraation poikkeama tasapainotilasta aikavälille 0–0,15 s separaattorissa. Poikkeamaa ei ole separaattorin reunoilla, koska anodilla ja katodilla konsentraatiot ovat kiinnitettyinä. Kun siirrytään anodilta hieman kohti katodia, on konsentraatioero suurimmillaan ajan alkuhetkinä. Suurimman konsentraatioeron paikka alkaa kuitenkin siirtyä kohti separaattorin puoliväliä ajan edetessä. Tämä tarkoittaa, että konsentraatio muuttuu hitaimmin separaattorin puolivälissä ja nopeimmin lähellä elektrodeja.

Lopuksi mallinnuksella tarkasteltiin separaattorin paksuuden vaikutusta tasapainotilan saavuttamiseen käytettyä aikaa. Lämpötilaa pidettiin vakiona 22 °C ja separaattorin paksuutta muutet-



Kuva 4.2. Konsentraatio ajan ja paikan funktiona separaattorissa 298 K lämpötilassa. Ajan hetkellä $t = 0,15$ s on konsentraation muutos anodilta katodille lähes lineaarinen.

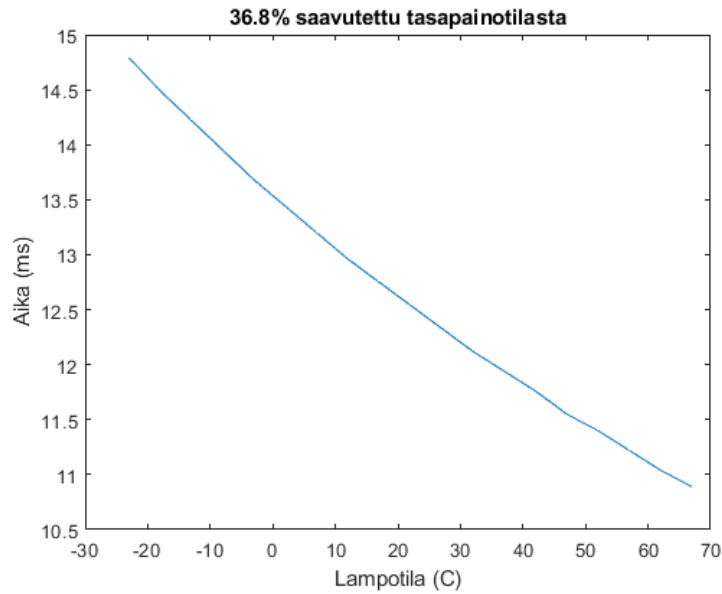


Kuva 4.3. Tilanne on sama kuin kuvassa 4.2, mutta alkuehtoa on muutettu samankaltaiseksi kuin kuvassa 4.1.

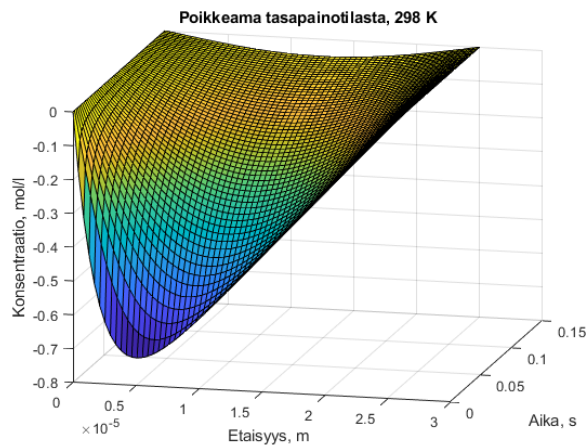
tiin välillä $0,1 \cdot 10^{-5}$ m – $5,0 \cdot 10^{-5}$ m. Mallinnuksen tulokset ovat kuvassa 4.6. Tästä nähdään, että sepataattorin paksuus vaikuttaa eksponentiaalisesti tasapainotilan saavuttamiseen käytettyyn aikaan. Kun ionien on kuljettava lyhyempi matka, saavutetaan tasapainotila nopeammin. Tämä selittyy sillä, että ionit liikkuvat satunnaisesti joka suuntaan diffuusion takia.

Diffuusion ja lämpötilan lisäksi litiumioniakun suorituskykyyn vaikuttavat monet muu tekijät kuten nimellisjännite ja anodin materiaali. Akun suunnittelussa on myös hyvä huomioida ympäristövastavuus ja turvallisuus. Yleisesti anodina käytetyn grafiitin sijaan voidaan käyttää grafeenia. Grafeenilla on monia hyviä ominaisuuksia, kuten suuri pinta-ala massaansa nähden ($2630 \text{ m}^2/\text{g}$), hyvä sähkönjohtavuus, kestävä ja taipuisa. Nämä ovat välttämättömiä ominaisuuksia joillekin laitteille.

Grafeenin lisäksi anodina voidaan käyttää MXene-materiaaleja piin kanssa. Piillä saadaan hyvin korkea nimellisjännite, mutta sen ongelmana anodina on sen laajeneminen. Se voi laajentua jopa 300 % latauksen aikana. Sekoittamalla piihin MXene-materiaalia, sen rakenne vahvistuu riittävästi ja estää piin laajenemisen. Samalla myös käyttöikä kasvaa, koska akku ei kulu laajenemisen aiheuttamasta rasituksesta. Myös sähkönjohtavuus, energia- ja tehotiheys paranevat.



Kuva 4.4. Aika, joka vaadittiin konsentraatin tasoittumiselle 36.8% tasapainoilasta lämpötilan funktiona.



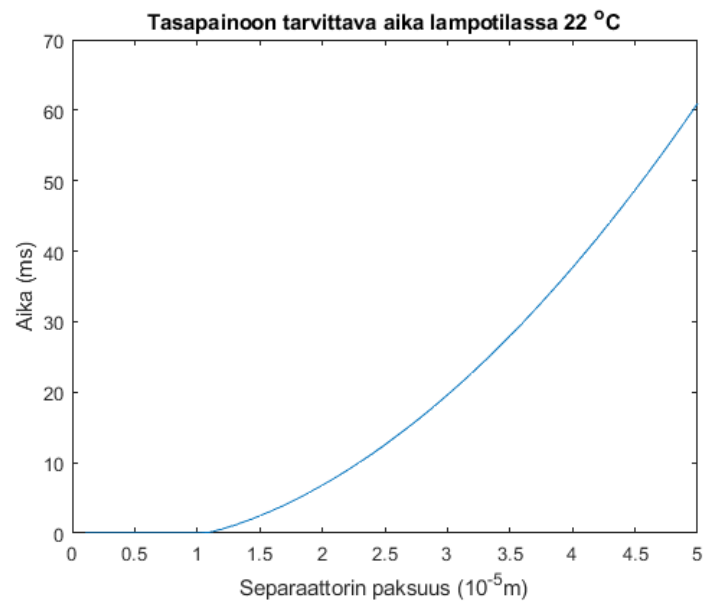
Kuva 4.5. Konsentraation ero tasapainotilaan nähden ajan ja paikan funktiona 298 K lämpötilassa.

Tällaisilla akuilla on erittäin suuri kapasiteetti, joten niitä voidaan käyttää sähköautoissa ja superkondensaattoreissa. [10]

Akun suorituskykyyn vaikuttaa merkittävästi myös elektrodin ja elektrolyytin välille muodostuva ohut kerros, SEI (*Solid Electrolyte Interphase*). Ensimmäisellä latauskerralla litiumioneja siirtyy katodilta SEI:n muodostukseen anodille ja akun kapasiteetti pienenee noin 10 %. Myös akun teho heikkenee. SEI on yleensä peittänyt anodin kokonaan muutaman latauskerran jälkeen noin 100 ångströmin paksuisella kerroksella, mutta se jatkaa kasvua latauskertojen lisääntyessä. Tämä kuluttaa katodin litiumioneja entisestään. Separattorissa ongelmaksi voivat tulla SEI:ssä muodostuvat dendriitit. Ne ovat eräänlaisia keräytyymiä anodilla, jotka voivat kasvaa jopa 60 μm 360 sekunnissa, jos litiumioniakkua ei ole suunniteltu huolellisesti [5]. Tällaiset dendriitit ovat siis samaa kokoluokkaa mallinnuksessa käytetyn separaattorin paksuuden kanssa ja ne voivat aiheuttaa oikosulun ja akun räjähtämisen.

Taulukko 4.1. Tasapainotilaan tarvittu aika eri lämpötiloissa.

Lämpötila (°C)	Aika (ms)
-23	14,8
-18	14,5
-13	14,2
-8	14,0
-3	13,7
2	13,4
7	13,2
12	13,0
17	12,8
22	12,5
27	12,3
32	12,1
37	11,9
42	11,8
47	11,6
52	11,4
57	11,2
62	11,0
67	10,9

**Kuva 4.6.** Aika, joka vaadittiin konsentraatin tasoittumiselle 22 °C lämpötilassa separaattorin paksuuden funktiona.

5 YHTEENVETO

Ensimmäisenä työssä tutustuttiin akun toimintaperiaatteeseen yleisellä tasolla. Samalla myös esitettiin akun toiminnan kannalta kaksi keskeistä ilmiötä: diffuusio ja ionimigraatio, joilla molemmilla on suuri vaikutus elektronien liikkeisiin akun sisällä.

Seuraavaksi teoriassa johdettiin kolme eri yhtälöä: ionidiffuusio, ionimigraatio ja Arrheniuksen yhtälö diffuusiolle. Ionidiffuusion kineettiset termit kuvattiin Arrheniuksen yhtälöillä ja termodynaamiset termit saatiin kvanttimekaniikan ja Boltzmannin jakauman avulla jaettua alku-, loppu- ja siirtymätiloihin. Muutamalla oletuksilla, määrittelemällä ionivuo ja kemiallisen potentiaalin avulla päästiin lopulta yhtälöön diffuusiosta. Tämä yhtälö oli olennaisessa osassa Matlab-mallinnusta.

Ionimigraatiolle johtaminen aloitettiin kemiallisen potentiaalin tekemästä työstä ioneihin, mistä päästiin sähkökemialliseen potentiaaliin. Liikkuviin ioneihin vaikuttaa sähkökenttä ja jännite akun latauksen ja purkauksen aikana. Sekä ionimigraation että ionidiffuusion yhtälöt ovat johdettuina John Summerfieldin artikkelissa.

Teorian viimeisessä osassa johdettiin Arrheniuksen yhtälö diffuusiolle. Yhtälö saatiin johdettua viskositeetin ja diffuusiovakion lämpötilafunktioiden avulla. Tällä yhtälöllä voitiin laskea diffuusiovakio eri lämpötiloissa, kun diffuusiovakio oli tiedetty yhdessä lämpötilassa. Lämpötilan vaikutus diffuusiovakioon oli ainoa lämpötilan kautta vaikuttava tekijä mallinnuksessa.

Mallinnus Matlabilla esitettiin seuraavaksi. Mallin tarkoituksena oli tutkia ionikonsentraation muutoksia anodin ja katodin välisessä separaattorissa diffuusion ja lämpötilan avulla. Diffuusion liittyi neljä termiä: symmetria, lähde, vuo ja osittaisderivaatan kerroin, joista kaikkiin paitsi symmetriaan vaikutti aika, paikka ja konsentraatio. Lähde-termiä ei ollut, joten sitä ei tarvinnut huomioida. Matlabin pdepe-funktiolla ratkaistiin diffuusion liittyvät osittaisdifferentiaaliyhtälöt ja eri alifunktiolle annettiin reuna- ja alkuehdot. Mallinnus laski, kuinka nopeasti konsentraatiot muuttuivat separaattorissa kohti tasapainotilannetta akun ollessa päällä eri lämpötiloissa. Matlabin pdepe-funktioon liittyviä alifunktioita kuvailtiin tarkemmin ja tunnetut lukuarvot ja vakiot lueteltiin. Kappaleen lopussa kerrottiin myös akun suorituskykyyn vaikuttavia tekijöitä, joita ei huomioitu mallinnuksessa.

Lopuksi mallinnuksella saadut tulokset esiteltiin. Saatuja tuloksia verrattiin ensin muihin lähteisiin. Tuloksista nähtiin, kuinka nopeasti ionikonsentraatio muuttui eri lämpötiloissa diffuusion vaikutuksesta. Samalla tarkasteltiin, missä kohtaa separaattoria konsentraation muutos oli nopeinta. Myös separaattorin paksuuden vaikutusta konsentraation nopeuden muutokseen selvitettiin vakio lämpötilassa. Lopuksi käytiin akun toimintaan vaikuttavia muita tekijöitä.

Vaikka tulokset vaikuttavat laskennallisesti uskottavilta, oli mallinnus kuitenkin yksinkertainen. Akkujen toiminta on hyvin monimutkainen, missä yhdistyvät makroskooppiset ja mikroskooppiset ilmiöt. Mallinnusta on mahdollista parantaa tai jatkaa tekemällä se akulle, jonka konsentraatio on paljon suurempi tai jonka separaattori on joltain muuta kuin suolaliuos. Myös elektrolyytin voisi mallintaa niin, että konsentraatiot eivät olisi kiinnitettyinä anodilla ja katodilla.

LÄHDELUETTELO

- [1] A. ŁEBKOWSKI. *Temperature, Overcharge and Short-Circuit Studies of Batteries used in Electric Vehicles*. 2017. URL: https://www.researchgate.net/publication/316171277_Temperature_Overcharge_and_Short-Circuit_Studies_of_Batteries_used_in_Electric_Vehicles (viitattu 28. 05. 2018).
- [2] C. Liu, Z. G. Neale ja G. Cao. *Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries*. 2016. URL: <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.10.009> (viitattu 14. 07. 2019).
- [3] M. S. Nesro ja I. M. Elfadel. *Simplified Multiphysics Model for All-Solid-State Microbatteries*. 2013. URL: <https://www.comsol.nl/paper/simplified-multiphysics-model-for-all-solid-state-microbatteries-15435> (viitattu 14. 07. 2019).
- [4] *PDE Solver. Examples*. URL: <https://se.mathworks.com/help/matlab/math/partial-differential-equations.html> (viitattu 20. 08. 2019).
- [5] G. Rong, X. Zhang, W. Zhao, Y. Qiu, M. Liu, F. Ye, Y. Xu, J. Chen, Y. Hou, W. Li, W. Duan ja Y. Zhang. *Liquid-phase electrochemical scanning electron microscopy for in situ investigation of lithium dendrite growth and dissolution*. 2017. URL: <https://doi.org/10.1002/adma.201606187> (viitattu 03. 09. 2019).
- [6] J. Summerfield. *Modeling the Lithium Ion Battery*. 2013. URL: <https://doi.org/10.1021/ed300533f> (viitattu 28. 10. 2018).
- [7] A. Vihanta ja H.-M. Harju. *Valtio-omisteinen Suomen Malmijalostus suunnittelee kahta litiumakkumateriaaleja valmistavaa tehdasta – Sijaintivaihtoehtoina Kokkola, Vaasa, Kotka ja Hamina*. 3. tammikuuta 2020. URL: <https://yle.fi/uutiset/3-11143113> (viitattu 18. 05. 2020).
- [8] A. Wang, S. Kadam, H. Li, S. Shi ja Y. Qi. *Review on modeling of the anode solid electrolyte interphase (SEI) for lithium-ion batteries*. 2018. URL: <https://doi.org/10.1038/s41524-018-0064-0> (viitattu 09. 09. 2019).
- [9] R. Younesi, G. M. Veith, P. Johansson, K. Edström ja V. Tejs. *Lithium salts for advanced lithium batteries: Li-metal, Li-O₂, and Li-S*. 2015. URL: <https://doi.org/10.1039/C5EE01215E> (viitattu 12. 02. 2018).
- [10] C. J. Zhang, S.-H. Park, A. Seral-Ascaso, S. Barwich, N. McEvoy, C. S. Boland, J. N. Coleman, Y. Gogotsi ja V. Nicolosi. *High capacity silicon anodes enabled by MXene viscous aqueous ink*. 2019. URL: https://www.nature.com/articles/s41467-019-08383-y.epdf?author%5C_access%5C_token=Jpi5xy94CV3SUOR1tbVU5NRgNOjAjWe19jnr3Zotv002Nqfv0aNQqGPP%5C_k65xjI%5C_BMkTQy7khrphJCUpORywNhq8oixk7HDx6snuojC7g01iQU02gGzsE6_UAQ%5C%3D%5C%3D (viitattu 28. 10. 2019).

A MATLAB-SKRIPTAT

```

1 %Laskee konsentraation ajan ja paikan funktiona anodin
2 %ja katodin valisessa separaattorissa.
3 function pdex1
4 fraction = exp(-1); %Mika osuus pitaa saavuttaa
5 %tasapainotilasta [0,1].
6 m = 0; %Symmetria. 0 = laattasymmetria.
7 tmax = 1.5e-1; %Aikavali sekunteina.
8 n = 60; %Kuinka monta askelta otetaan aikavalin tmax yli.
9 d = 2.5e-5; %Separaattorin paksuus, metreina.
10 x = linspace(0,d,n);
11 t = linspace(0,tmax,n);
12 time = 0;
13
14 %Laskee osittaisdifferentiaaliyhtalon.
15 sol = pdepe(m,@pdex1pde,@pdex1ic,@pdex1bc,x,t);
16
17 limit = (0+1*d)/2; %Olettaa, etta tasapainotilassa
18 %konsentraatio noudattaa suoran yhtaloa anodin ja katodin valilla.
19
20 vahennys = zeros(1,n); %Laskee poikkeaman tasapainotilasta.
21 for k = 1:n
22     vahennys(1,k) = 1-(k-1)/(n-1);
23 end
24 sol2 = bsxfun(@minus, sol(:,:,1), vahennys);
25
26 %Laskee pinta-alaa, kunnes haluttu osuus on saavutettu.
27 for i=1:n
28     inte = trapz(x, sol(i,:));
29     if inte >= limit*fraction
30         time = i*tmax/n;
31         break;
32     end
33     if i == n
34         assert(false, ['Haluttua_osuutta_(fraction)_ei_ ...
35             'saavutettu_annotussa_ajassa_(tmax)!'])
36     end
37 end
38 aika = time %Tulostaa tasapainotilaan kaytetyn ajan.
39
40 function [c,f,s] = pdex1pde(~,~,~,DuDx) %Laskee ODE:n kertoimet.
41 epsilon = 0.724; %Huokoisuus
42 D = -7.5e-10; %Diffuusiovakio. T= 298K
43 c = -epsilon/D;
44 f = DuDx;
45 s = 0;
46
47 function u0 = pdex1ic(x) %Alkuehto konsentraatiolle.
48 u0 = exp(-50000*x); %Valittu "mielekkään" nakoiseksi.
49
50 function [pl,ql,pr,qr] = pdex1bc(xl,ul,xr,ur,t) %Reunaehto
51 pl = ul-1;
52 ql = 0;
53 pr = ur;
54 qr = 0;

```

pdex.m A.1. Laskee konsentraation separaattorissa ajan ja paikan funktiona.

```
1 %Laskee diffuusiovakion eri lampotiloissa yhden tunnetun
2 %diffuusiovakion perusteella.
3 clearvars
4 close all
5
6
7 T = 250:1:340;      % Lampotilavali kelvineina
8 Dv = -7.5e-10;     % Tiedetty diffuusiovakio
9 Tv = 298;          % Lampotila tiedetyssa diffuusiovakiossa
10 epsilon = 0.724;  % Huokoisuus
11
12 D = Dv.*(T./Tv).*exp((1./T) - (1./Tv)); % Arrheniuksen yhtalo
13 %D on vektori, jonka diffuusiovakiot vastaavat vektorin T lampotiloja
14
15 plot(T, D)
16 ylabel('Diffuusiovakio')
17 xlabel('Lampotila')
```

diffuusiovakio.m A.2. Laskee diffuusiovakion eri lämpötiloissa.