

TARTU ÜLIKOOL
Loodus- ja täppisteaduste valdkond
Tartu Ülikooli Tehnoloogiainstituut

Martin Liivak

3D-MIKROAKU TERMILISTE OMADUSTE MODELLEERIMINE

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Juhendajad:

Vahur Zadin, PhD

Priit Priimägi, MSc

Tartu 2017

Resümees / Abstract

3D-mikroaku termiliste omaduste modelleerimine

Käesolevas töös implementeeriti kontsentrilise arhitektuuriga mikroaku arvutuslikule mudelile soojusjuhtivusvõrrandid ning muudeti selles kasutatav elektrokeemia temperatuurist sõltuvaks. Kasutatud meetod valideeriti kirjanduse võrdlusele ning mudeli temperatuuritulemuste valiidsust analüüsiti.

CERCS: P190 Matemaatiline ja üldine teoreetiline füüsika, P401 Elektrokeemia

Märksõnad: mikroaku, liitium-ioon aku, soojusjuhtivus, termonähtused

Modelling the thermal behavior of a 3D-microbattery

In this work a computational model of a concentric microbattery was improved by implementing thermal conductivity models and thermal dependencies on it. The used methodology was validated against found literature and the numerical results of the battery model were analysed.

CERCS: P190 Mathematical and general theoretical physics, P401 Electrochemistry

Keywords: microbattery, lithium-ion battery, heat transfer, thermal behaviour

1 Sisukord

2	Sissejuhatus.....	4
3	Valdkonna ülevaade.....	5
3.1	Taaslaetav aku.....	5
3.2	Vajadus suurema pindalalise mahtuvuse järele.....	5
3.3	3D-mikroaku.....	6
3.4	Ülesande püstitus.....	7
3.5	Materjalid.....	8
3.5.1	Positiivne elektrood.....	8
3.5.2	Negatiivne elektrood.....	9
3.5.3	Elektrolüüt.....	9
4	Metoodika.....	11
4.1	Lõplike elementide meetod.....	11
4.2	Kasutusel oleva akumudeli ülevaade.....	11
4.3	Aku matemaatilised mudelid.....	15
4.3.1	Kontsentreeritud lahuse teooria.....	15
4.3.2	Elektronide liikumine elektrolüüdi-elektroodi piirpinnal.....	16
4.3.3	Ioonte liikumine elektroodi materjalis ja selle piirpinnal.....	17
4.4	Soojusallikad ja soojusjuhtivus akus.....	17
4.4.1	Pöörduv ja pöördumatu soojushulk.....	17
4.4.2	Joule-Lenzi seadus.....	17
4.4.3	Elektrokeemilistest reaktsioonidest eralduv soojus.....	18
	Soojusjuhtivus.....	18
4.4.4	18
4.4.5	Temperatuurist sõltuv difusioon ja juhtivus.....	18
5	Arvutused.....	20
5.1	Mudeli geomeetria.....	20
5.2	Võrk.....	21
5.3	Arvutusmeetodi valideerimine.....	22
5.4	Poorse ja mittepoorse LCO elektroodi võrdlus.....	23
5.5	Aku käitumine erinevatel laadimiskiirustel.....	24
5.6	Aku geomeetria varieerimine laadimiskiirusel 1C.....	24
5.7	Aku geomeetria varieerimine laadimiskiirusel 5C.....	24
6	Tulemused.....	25
6.1	Võrgu koonduvuse tulemused.....	25
6.2	Valideerimine tulemused.....	26

6.3	Poorse ja mittepoorse LCO elektroodi võrdlus	27
6.4	Aku käitumine erinevatel laadimiskiirustel	29
6.5	Aku geomeetria varieerimine laadimiskiirusel 1C	31
6.6	Aku geomeetria varieerimine laadimiskiirusel 5C	34
6.7	Temperatuurigradientide analüüs	36
7	Kokkuvõte	40
8	Summary	41
9	Tänuavaldused	42
10	Kasutatud kirjandus	43
	Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks.....	45

2 Sissejuhatus

Tänapäeval kasutatakse paljudes valdkondades taaslaetavaid akusid ning nõudlus nende järele on kasvamas. Paljud kasutusvaldkonnad ning akude kasutuse mugavus põhjustavad nõudluse järjest väiksemate akude järele. Akusid, mille puhul elektroodide mõõtmed langevad vahemikku 5-200 μm , kutsutakse mikroakudeks [1]. Üheks mikroakude kasutusala on näiteks tänapäeval kiiresti arenev valdkond nagu elektromehaanilistel mikrosüsteemidel põhinevad seadmed ehk lühidalt MEMS-seadmed. Kuna MEMS-seadmed peavad suutma pikaajaliselt ning autonoomselt töötada, siis peavad nendes kasutusel olevad akud olema nii kõrge mahtuvusega. Lisaks peavad nad ka suutma pakkuda seadmete tööks vajalikku pinget ja voolutugevust, samaaegselt välismõõtetelt seadmete tööd takistamata [2].

Selleks mikroakudes välja mõeldud tavaliste kihiliste elektroodiehituste asemel keerukamad kolmemõõtmelised ehitused ehk arhitektuurid. Akusid, mida sellisel viisil üles ehitada, nimetatakse 3D-mikroakudeks. Erinevalt tavalistest kihilistest akudest ei esine 3D-mikroakudes homogeenet voolujaotust, mis omakorda võib kaasa tuua aku eri piirkondade erinevat kuumenemist. Kuna temperatuur mõjutab olulisel määral aku efektiivsust ja eluiga, siis on oluline teada, kuidas akus tühjenemisel temperatuur käitub. Teades nii temperatuuri kui ka selle jaotust akus, on akudisaini võimalik optimeerida, et vältida näiteks lühistumist või õhemate osade sulamist. Puuduliku akudisaini tõttu võib tekkida suur majanduslik kahju nagu juhtus näiteks Samsung Galaxy Note 7-ga [3]. Kõige efektiivsem viis kirjeldatud optimeerimiseks on kasutada arvutimudeleid, kuna nende koostamise aeg ja kulu on oluliselt madalamad, kui tegelike prototüüpade tootmisel ja testimisel.

Käesoleva bakalaureusetöö peamiseks eesmärgiks on eelnevalt mainitud põhjustel lisada kontsentrilist 3D-mikroaku arhitektuuri kasutavale arvutusmudelile termomudel ning viia läbi selle valideerimine ja teostada numbrilistel arvutustel saadud termilise käitumise analüüs.

Peatükis 3 antakse ülevaade 3D-mikroakudest, nende arhitektuuridest ning kasutatud akumaterjalidest. Peatükis 4 kirjeldatakse numbriliseks lahendamiseks kasutatud arvutusmeetodit, akus toimuvate protsesside kirjeldamiseks kasutatavaid valemeid ning nende protsesside tagajärjel toimuvaid erinevaid soojusnähtusi. Peatükis 5 kirjeldatakse tehtud arvutusi. Peatükis 6 on saadud tulemusi näidatud ning analüüsitud. Töö tulemused võetakse kokku peatükis 7.

3 Valdkonna ülevaade

3.1 Taaslaetav aku

Akus toimuvates elektrokeemilistes protsessides vabastatud ioonid kannavad laengut aku tühjenemisel läbi elektrolüüdi ning seeläbi vabastatud elektronid liiguvad mööda välist ahelat negatiivselt elektroodilt positiivsele. Taaslaetavatel akudel on nendes kasutatavate materjalide vaheliste pöörduvate reaktsioonide tõttu võimalik lisaks tühjendamisele neid ka täis laadida. Laadimisel toimub kirjeldatud ionide ja elektronide liikumine vastupidisel suunal [4].

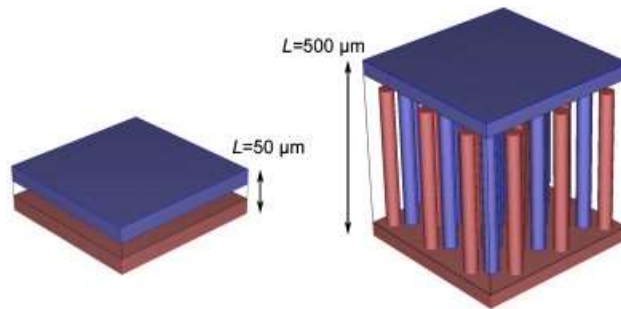
Tänapäeval väga laialt levinud liitium-ioon tehnoloogial baseeruvaid akusid iseloomustab kõrge energiatihedus, kõrge elektriline pinge, töövõime suures temperatuurivahemikus ning hea kasutusiga [5].

3.2 Vajadus suurema pindalalise mahtuvuse järele.

Viimasel ajal on tõusnud vajadus millimeetriskaalas akude järele näiteks ühes väga kiiresti kasvavas kasutusalas, elektromehaanilistes mikrosüsteemides ehk MEMS-ides. Üks MEMS seade on $20\mu - 1\text{mm}$ suurune ja sisaldab tavaliselt mikroprotsessorit, mikrosensoreid ühendusseadet ja vooluallikat. Sellised seadmed peavad töötama iseseisvalt pikemat aega ning vajavad töötamiseks seega piisavat võimsust [1]. MEMS seadmete toitevajaduseks kasutatakse õhukestest tahkiskiledest laotud liitium-ioon mikroakusid, mida nimetatakse ka 2D-mikroakudeks. Kahjuks ei suuda 2D-mikroakud pakkuda korraga nii kõrget voolutugevust kui ka mahtuvust [2], kuna vajaliku võimsuse säilitamiseks peab 2D-akude paksus õhukeseks jääma, sest paksus vähendab nende efektiivsust. Järelikult peab 2D-akude mahtuvus tulema pindala suurendamisest, mis aga muutub MEMS seadme suuruse vähendamisel takistavaks [2]. MEMS seadmetes kasutamisel muutub akudel määravaks mahtuvus kasutatava pindala kohta (Ah/m^2). Tasakaalustades vastavalt MEMS seadme vajadusele õhukestest kihtidest tehtud aku mahtuvust ja võimsust on saavutatud akude mahtuvuseks umbes $0,5 Ah/cm^2$ [6]. Kasutades aku puhul kolmemõõtmelist ehitust on näiteks võimalik saavutada mahtuvusi vahemikus $1-2,5 Ah/cm^2$ [7,8].

3.3 3D-mikroaku

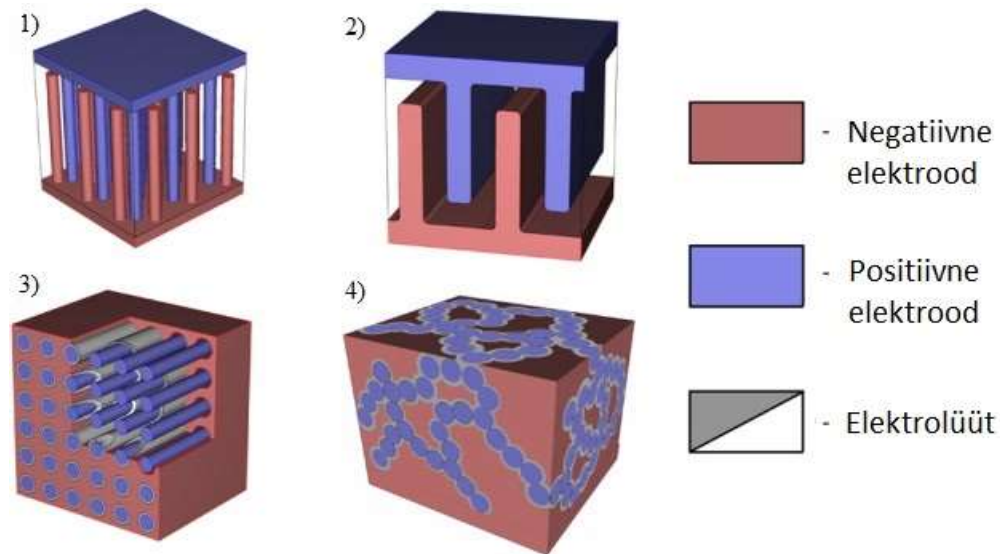
Peamine erinevus 2D-mikroaku ja 3D-mikroaku vahel on arhitektuuriline erinevus, kus viimase elektroodid on keeruka ruumilise jaotusega. 2D-mikroaku koosneb üksteise otsa laotud voolukollektorist, positiivsest elektroodist, separaatorist, negatiivsest elektroodist ja teisest voolukollektorist kihilises struktuuris. Seevastu 3D-mikroakudel on elektroodid oluliselt keerukama ehitusega, mis toob kaasa elektroodide sisepindala kasvu. Seda illustreerib allpool näha olev Joonis 3.1.



Joonis 3.1: 2D- ja 3D-mikroaku võrdlus [33].

Kolmemõõtmelise ehituse eeliseks on elektrolüüdi ja elektroodi vahelise lokaalse voolutiheduse vähenemine [9]. See võimaldab akule rakendada kõrgemat voolutugevust, säilitades samal ajal kolmemõõtmelisest arhitektuurist tulenevat kõrgemat mahtuvust. Kolmanda mõõtme kasutamine MEMS seadmeid toitvate akude puhul võimaldab tõsta akude mahtuvust ainult kolmanda mõõtme arvelt, hoides kontaktpindala väiksena [7]. 3D-mikroakudel on välja töötatud paljusid erinevaid arhitektuure, mis mõjutavad erinevatel viisidel akude omadusi nagu näiteks mahtuvus ja seesmine voolujaotus.

3D-mikroakude ehitustel on siiani välja kujunenud neli peamist lähenemisviisi. Esimeseks on haakuvate pulkelektroodide read, teiseks on haakuvatest elektroodiplaatidest moodustatud vaod. Kentsentrilises arhitektuuris elektroodideks pulkade reastus ning nendele vastavad pilud. Viimaseks on käsnalaadsed struktuurid, kus elektroodimaterjalid on juhuslikult jaotatud [10]. Mainitud struktuuride näited on näha joonisel 3.2.



Joonis 3.2: Näited 3D-mikroakude arhitektuuridest [33].

Käesolevas töös on akuarhitektuuriks valitud kontsentriiline arhitektuur. Arhitektuuri valiku peamiseks põhjuseks on selle kasutus publitseeritud töodes ning nende läbi tõestatud omadused ja töökindlus [11].

3.4 Ülesande püstitus

Liiga kõrgete temperatuuride puhul võivad akus toimuda soovimatud reaktsioonid, näiteks pöördumatud keemilised reaktsioonid. Selle tulemusena väheneb liikuvate ionide ja töötava elektroodi materjali hulk. Sedasi väheneb oluliselt nii aku efektiivsus kui ka eluiga. Seetõttu on väga oluline teada, milline on aku laadimistsükli ajal ruumiline temperatuurijaotus ning millisel viisil aku keskmine temperatuur käitub.

Töö sisuks oli täiendada J.Newman *jt.* poolt rajatud teooriale tuginevat akumudelit. Selle esimese täiendusena lisati sellele soojusjuhtivuse võrrandid ning paljud temperatuurist sõltuvad parameetrite võrrandid nagu näiteks temperatuurist sõltuv difusioonivõrrand.

Esimese sammuna valideeriti aku termonähtuste modelleerimiseks kasutatud meetodikat. Selleks loodi uus akumudel, mis oli geomeetriaalt identne võrdlusmaterjaliga kasutatuga, kuid sisaldas eelnevalt mainitud täiendusi.

Järgmisena implementeeriti akumudelile poorse LiCoO_2 (LCO) elektroodi asemel mittepoorne elektrood ning seejärel võrreldi seda poorse elektroodi kasutava aku tulemustega. Lõplikes

arvutustes on kasutusel mittepoorsed elektroodid. Tulemusena saadud akumudelil tuli numbrilisel arvutusel simuleerida selles toimuvaid termonähtusi.

3.5 Materjalid

Mikroaku materjalide valikul on arvestatud nende peamiste kasutusalaadega ning selle poolt sätestatud piirangutega. Kuna MEMS seadmete kasutusala on üsna suur, siis peaksid akumaterjalid olema ka kas lihtsasti toodetavad või juba praegu tööstuses kasutatavad. Lisaks peavad MEMS seadmed olema kõrge autonoomsusega, mistõttu peavad materjalid võimaldama kõrget energiamahuvust [2]. Käesolevas töös kasutusel olevad akumaterjalid ongi valitud lähtudes eelnevalt mainitud nõuetest.

3.5.1 Positiivne elektrood

Selles töös valiti positiivse elektroodi materjaliks LiCoO_2 (liitiumkoobaltoksiid - LCO). LCO-d on kasutatud alates esimeste kommersiaalsete Li-iion akude ilmumisest, selle materjali mitmete heade omaduste tõttu. Näiteks on LCO-l hea struktuuriline stabiilsus, teda on lihtne valmistada, ta on tööstuslikult levinud ja tal on kõrgem tühjenemispotentsiaal kui teistel sobivatel dikalkogeniididel. LCO annab tühjenemisel parima võimsustiheduse pinge vahemikus 3V kuni 4.2V, mis on sobib väga hästi kokku töö eesmärgiga [5,12].

LCO-d on võimalik kasutada elektroodina nii poorse materjalina, kui ka mittepoorse materjalikihina. Siiani on LCO-d kasutatud kirjanduses peamiselt poorsena, kuid on oluline teada, kuidas käitaks akus mittepoorne elektrood, kuna mõlemal konfiguratsioonil on oma tugevaid ja nõrki külgi. Sellest tulenevalt tuleb neid eraldi läbi arvutada ning tulemusi võrrelda.

Arvutustes kasutatud LCO-d kirjeldavad parameetrid on loetletud Tabel 1.1.

Sümbol	Kirjeldus	Väärtus	Viide
σ	Elektriline juhtivus	$1 \cdot 10^{-2} S/m$	[13]
k	Reaktsiooni kiiruskonstant	$2 \cdot 10^{-11} m/s$	
c_{max}	Maksimaalne Li-ioonide mahtuvus	$51555 mol/m^3$	[14]
κ	Soojusjuhtivustegur	$1,48 W/m^3$	[15]
ρ	Tihedus	$2500 kg/m^3$	[15]
C_p	Soojusmahtuvus konst. rõhul	$700 J/kg \cdot K$	[15]

Tabel 1.1. LCO arvutuslikud parameetrid.

3.5.2 Negatiivne elektrood

Grafiiti on kasutatud peaaegu kõikides tööstuslikult toodetud taaskasutatavates Liitium-ioon akudes negatiivse elektroodina. Grafiit on parim süsinikuvorm, mida akus elektroodina kasutada selle kihilise struktuuri tõttu, mis võimaldab liitiumi ionide interkalatsiooni. Grafiidi peamisteks eelisteks on selle lai tööstuslik levi ja kõrge liitiumi ionide mahtuvus [12].

Arvutustes kasutatakse selle materjali puhul järgmiseid parameetreid.

Sümbol	Kirjeldus	Väärtus	Viide
σ	Elektriline juhtivus	$1 S/m$	[13]
k	Reaktsiooni kiiruskonstant	$2 \cdot 10^{-11} m/s$	
ϵ	Elektroodi poorsus	0,5	[14]
c_{max}	Maksimaalne Li-ioonide mahtuvus	$30555 mol/m^3$	[14]
κ	Soojusjuhtivustegur	$1,04 W/m^3$	[16]
ρ	Tihedus	$2660 kg/m^3$	[16]
C_p	Soojusmahtuvus konst. rõhul	$1437 J/kg \cdot K$	[16]

Tabel 1.2. Grafiidi arvutuslikud parameetrid.

3.5.3 Elektrolüüt

Li-ioon akudes kaasutatakse elektrolüüdina teatud soolaseid, mida on lahustatud orgaanilistesse lahustitesse. Orgaaniliseks lahustiks on hea valida tsüklilisi estreid segatuna ahelalaadsete

estritega nende heade omaduste tõttu nagu kõrge stabiilsus ja hea ioonjuhtivus. Üks levinud kombinatsioon on etüleenkarbonaadi (EC) ja dimetüülkarbonaadi (DMC) segu [17].

Soolana on tööstuslikult väga laialt levinud LiPF_6 . Sellel soolal on siiani kõige parem tasakaal Li-ioon aku elektrolüüdi soola omadustest nagu kõrge ioonjuhtivus, lahustuvus ja elektrolüüdi ja elektroodi reaktsioonil tekkiva kihi stabiilsus [17].

Käesolevas töös kasutatakse eelnevatel põhjustel elektrolüüdina LiPF_6 , mis on lahustatud EC ja DMC segus.

Arvutustes kasutatakse selle materjali puhul järgmiseid parameetreid.

Sümbol	Kirjeldus	Väärtus	Viide
D_{Li}	Li^+ iooni difusioon	$2,5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$	[18]
D_{PF_6}	PF_6^- iooni difusioon	$3 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$	[18]
c_0	Soola algkontsentratsioon elektrolüüdis	$1,5 \text{ mol}/\text{dm}^3$	
k	Reaktsiooni kiiruskonstant	$2 \cdot 10^{-11} \text{ m}/\text{s}$	
κ	Soojusjuhtivustegur	$0,45 \text{ W}/\text{m}^3$	[16]
ρ	Tihedus	$1290 \text{ kg}/\text{m}^3$	[16]
C_p	Soojusmahtuvus konst. rõhul	$134 \text{ J}/\text{kg} \cdot \text{K}$	[16]

Tabel 1.3. LiPF_6 arvutuslikud parameetrid.

4 Metoodika

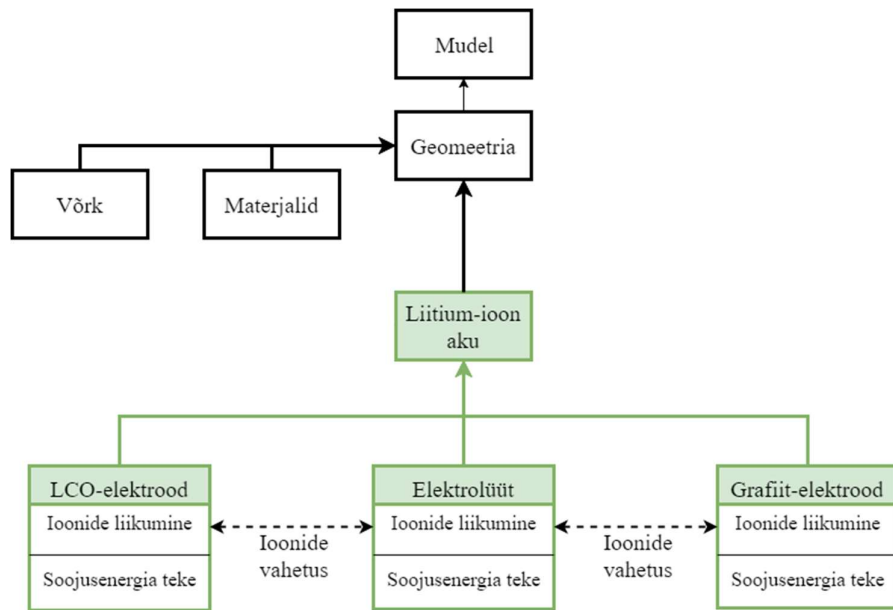
4.1 Lõplike elementide meetod

Selles töös kasutatakse elektrokeemiliste süsteemide matemaatilises teoorias esinevate osatuletistega diferentsiaalvõrrandite (partial differential equation - PDE) numbriliseks lahendamiseks lõplike elementide meetodit (finite element method - FEM) [19].

FEM-i tööpõhimõte tugineb vaadeldava domeeni väiksemateks osadeks jaotamisel ning nende samaaegsel lahendamisel. Neid väiksemaid osi nimetatakse lõplikeks elementideks, mille järgi saab see meetod nimetuse. Enne lahendamist luuakse vaadeldavat domeeni hõlmav lõplikest elementidest moodustatud võrk. Lõplikud elemendid on kahemõõtmelise domeeni puhul enamjaolt kolmnurgad ning kolmemõõtmelise domeeni puhul tetraeedrid. Lõplike elementide suurus sõltub kasutaja valikust ja domeeni antud ruumipunkti lähiümbruses olevatest domeeni kõverusraadiustest. See tähendab, et näiteks ümara serva puhul on seal väga tihe võre sellal kui sirge seina juures on võre hõredam [20].

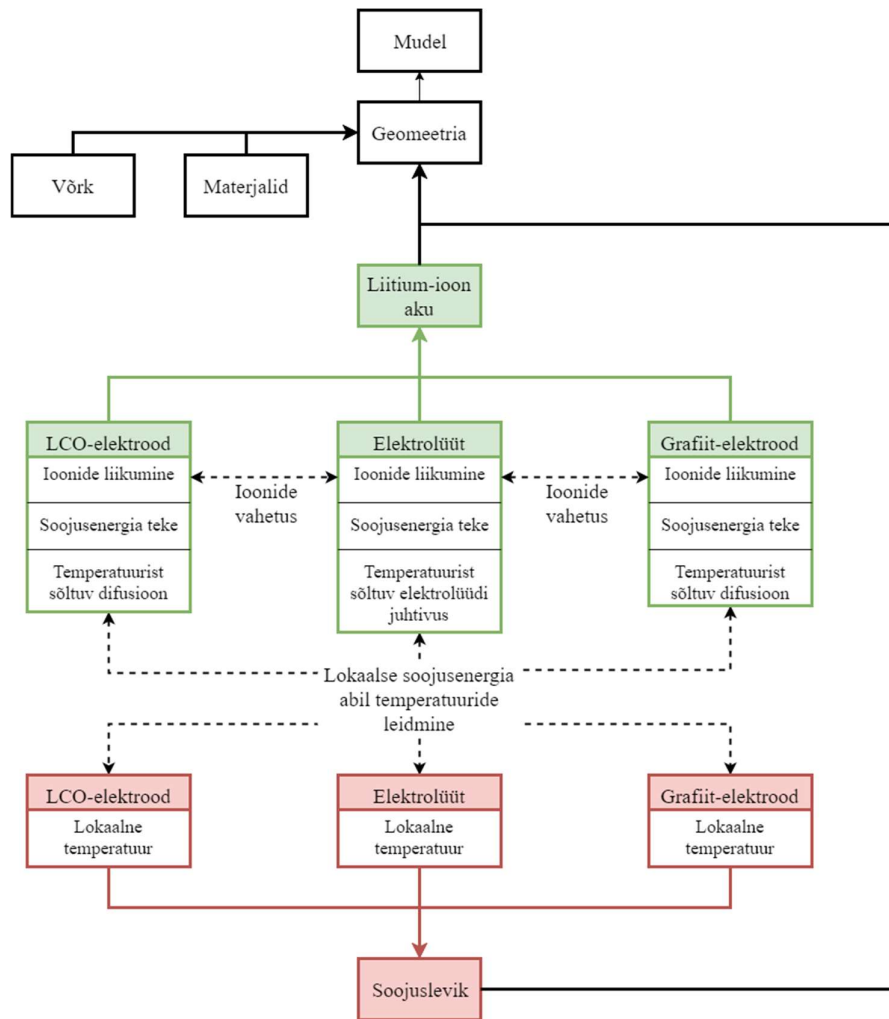
4.2 Kasutusel oleva akumudeli ülevaade

Käesoleva töö algpunktiks oli J.Newmani *jt.* poolt välja töötatud teooriat kasutav akumudel, mis suudab numbriliselt lahendades elektrokeemilisi nähtusi simuleerida [21,22]. Termonähtuste uurimiseks tuli seda olulisel määral täiendada. Algpunktiks oleva akumudeli mõttelist skeemi on näha joonisel 4.1. Sellelt on ka näha, kuidas mudeli erinevad osad üksteisega suhestuvad. Nagu näha, siis algmudel oli suuteline ainult arvutama välja akus toimuvat ionide liikumist elektrootodide ja elektrootodimaterjali vahel ning nende sees difusiooni ja konvektsiooni läbi. Ioonide kontsentratsioonide kaudu arvutatakse välja lokaalsed voolutugevused ning nende abil leitakse nii globaalset voolutihedust kui ka soojusenergia teket. Kirjeldatud nähtuste jaoks kasutusel olevatest valemitest ja teooriast on järgnevates alalõikudes täpsem ülevaade.



Joonis 4.1. Algse akumudeli skeem.

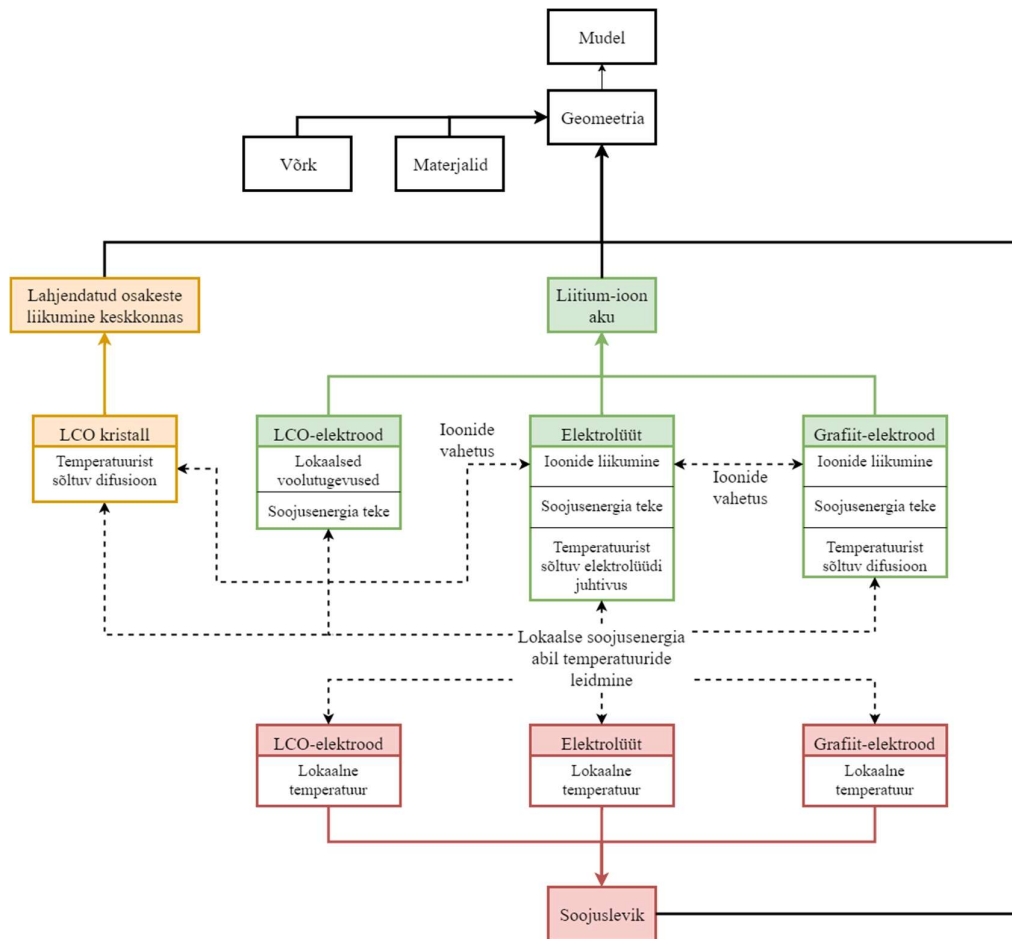
Selleks, et mudelis oleks arvestatud ka temperatuurimuutuste, soojuse leviku ning erinevate parameetrite- ja valemite temperatuurisõltuvusi on vaja mudelit oluliselt täiendada. Kõikide mainitud soojuslike käitumiste implementatsiooni tulemusel saadud mudelit on näha joonisel 4.2.



Joonis 4.2. Temperatuurisõltuvustega mudeli skeem.

Täiendatud mudelil akus toimuvate protsesside poolt tekitatud soojusenergia on sisendiks soojusjuhtivust arvutavale mudelile, mis annab leitud temperatuurid omakorda sisendina akumudelile. Akumodelis kasutatakse saadavat temperatuuri, et arvestada seda muutujana nii difusiooni, elektrilise juhtivuse,ioonjuhtivuse ja lokaalsete voolutugevuste arvutamistel. Soojusjuhtivust, difusiooni ja juhtivuste teooriat on käsitletud järgnevas alalõikudes.

Käesolevas töös tuleb käsitleda LCO-d lisaks poorsele struktuurile ka mittepoorse elektroodina. Selle lisamiseks tuleb eelmises lõigus saadud mudelit veelgi täiendada. Mittepoorset materjali kasutava elektroodi implementatsiooni tulemusena saadud mudeli koguskeem on nähtav joonisel 4.3.



Joonis 4.3. Lõplik akumudel koos mittepoorse LCO elektroodi ja termoarvutustega.

Arvutusteks kasutusel oleva tööriista piirangute tõttu tuli tahke elektroodi modelleerimiseks kasutada kahte elektroodis peamist nähtust arvutavat vahendit. Liitium-ioon aku mudeli alamosas käsitletakse LCO elektroodiosa kui tavalist täiesti tahket elektroodi, mille sees arvutatakse lokaalseid voolutugevusi ja soojusenergia teket. Elektrolüüdi ja LCO piirpinda läbivad siiski liitiumi ioonid, kuid neid arvestatakse eraldiseisvas mudeli alamosas uue sisendina. Selles arvutatakse madala kontsentratsiooniga liitium-ioonide liikumist LCO kristallstruktuuri kihtide vahel. Elektroodist elektrolüüdi piirkonda tagasi liikuvaid ioone käsitletakse kui nende piirpinnal toimuva reaktsioonina, mille tagajärjel ionide kontsentratsioon muutub.

4.3 Aku matemaatilised mudelid

Arvutustest kasutatava aku elektrokeemilise mudeli teoreetilised kirjeldused põhinevad kasutatava tarkvara dokumentatsioonis kirjeldatule ning kõik järgnevas alamlõigus olev on sellele viidatud, kui seda pole eraldi täpsustatud [23].

Valemities kasutatavate muutujate tähendused on kokku võetud järgnevasse tabelisse.

R	Universaalne gaasikonstant
F	Faraday konstant
D	Difusioon
T	Temperatuur
c	Kontsentratsioon
T	Aeg
i	Lokaalne voolutihedus
Q	Soojushulk
C_p	Soojusmahtuvus konstantsel rõhul
η	Ülepinge
E_{eq}	Tasakaaluoleku potentsiaal
ϕ	Elektriline pinge
α	Ülekandekoefitsent
\mathbf{u}	Vektoriaalne kiirus
k	Reaktsiooni kiiruskonstant
κ	Soojusjuhtivus

Valemities nähtavate muutujate puhul tähistab alaindeks s , et muutuja kirjeldab tahket keskkonda ning alaindeks l tähistab, et muutuja kirjeldab vedelat keskkonda. Lisaks tähistavad alaindeksid a ja c seda, et muutuja kirjeldab vastavalt anoodi või katoodi.

4.3.1 Kontsentreeritud lahuse teooria

Käesolevas töös kasutatakse lahuses ionide liikumise kirjeldamiseks kontsentreeritud lahuse teooriat. Selle teooria põhieelduseks on see, et ionid interakteeruvad ainult lahusega ja mitte teiste ionidega. Selle teooria peamiseks võrrandiks on Stefan-Maxwelli

mitmekomponendilise difusiooni võrrand, mis kirjeldab mingi osakese i liikumist lahuses. See võrrand lisab arvutusele täpsust sellega, et ta arvestab osakeste vahelist hõõrdumist [12].

$$c_i \nabla \boldsymbol{\mu}_i = RT \sum_j \frac{c_i c_j}{c_T \mathbf{D}_{ij}} (\mathbf{v}_j - \mathbf{v}_i). \quad 4.1$$

Seda võrrandit teisendades ja lihtsustades on saadud anioonide voo jaoks võrrand

$$\mathbf{N}_l = -D_l \nabla c_l + \frac{\mathbf{i}_l t_+}{F} \quad 4.2$$

ning massitasakaal aniooni jaoks on kirjeldatud võrrandiga

$$\frac{\partial c_l}{\partial t} = -\nabla \mathbf{N}_l + R_l. \quad 4.3$$

Võrrandis 4.3 kirjeldab R reaktsiooni elektrolüüdis.

4.3.2 Elektronide liikumine elektrolüüdi-elektroodi piirpinnal

Elektroodi kineetikat kirjeldavaks põhivõrrandiks on Butler-Volmeri võrrandi. Selle võrrandi kõige üldisem kuju avaldub võrrandiga

$$i_{loc} = i_0 \left(\exp\left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\alpha_c F \eta}{RT}\right) \right). \quad 4.4$$

See võrrand kirjeldab, kuidas elektroodis tekkiv lokaalne vool sõltub elektroodis esinevast ülepingest, mis avaldub järgneva valemiga.

$$\eta = \phi_s - \phi_l - E_{eq} \quad 4.5$$

Ülepinge on elektroodi elektrilise pinge ja elektrolüüdi ning elektroodi termodünaamilise tasakaalu teoreetilise pinge vahe [24]. Arvutustes on Butler-Volmeri võrrandit teisendatud erinevates aku piirkondades tekkivatele olukordadele sobivamale kujule. Laadimise ja tühjenemise ajal arvutatav vahetusvoolu tihedus avaldub võrrandiga

$$i_0 = F k_a^{\alpha_c} k_c^{\alpha_a} (c_{s,max} - c_s)^{\alpha_s} (c_s)^{\alpha_a} (c_l)^{\alpha_a}. \quad 4.6$$

Selles valemis c kirjeldab liitiumi ionide kontsentratsiooni, vastavalt elektroodi maksimaalne kontsentratsioon, elektroodi hetkekontsentratsioon ja elektrolüüdi hetkekontsentratsioon.

4.3.3 Ioonide liikumine elektroodi materjalis ja selle piirpinnal

Nagu eelnevalt materjalide valiku all mainitud, siis selles töös kasutatakse positiivse elektroodina tahket mittepoorset LCO kihti. Sellest tulenevalt käitub see nii tegelikkuses kui ka arvutustes erineval viisil. Käesolevas töös kasutusel oleva teooria põhieelduseks on tahke elektroodi madal difusioon, mis on põhjendatud, kuna LCO kristallstruktuuri kihtide vaheline difusioon ja elektroonne juhtivus on madal [25]. Lisaks on eeldatud, et kogu liikumine elektroodis toimub läbi difusiooni.

Peamise võrrandina on akumudelil kasutusel massitasakaalu võrrand olukorrale mugavdatud kujul

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot (D\nabla c) + R. \quad 4.7$$

Võrrandis R kirjeldab reaktsiooniallikat. Selle võrrandi vasaku poole liige kirjeldab osakeste kontsentratsiooni muutust ehk näiteks ionide kogunemist elektroodi. Parema poole esimene liige kirjeldab ära osakeste difundeerimist ning teine liige kirjeldab mingisugust osakeste koguse muutumist põhjustavat allikat, näiteks keemilist reaktsiooni.

Elektroodi ja elektrolüüdi piirpinnal on arvestatud elektrolüüdimaterjalist tulevaid ioone kui piirpinnal toimuva reaktsioonina, mille tõttu kas tekib või kaob elektrolüüdist ioone.

4.4 Soojusallikad ja soojusjuhtivus akus

4.4.1 Pöörduv ja pöördumatu soojushulk

Akus tekib töö käigus nii pöörduvat, kui ka pöördumatut energiakadu. Energiakao tekitab pingelang laengu liikumisel läbi nii elektrolüüdi, kui ka elektroodimaterjalide ning see allub Joule-Lenzi seadusele. Lisaks panustab energiakaole elektroodi reaktsioonides aktivatsiooni ülepinge. Pöörduvat soojust tekitavad entroopiamuutused elektroodireaktsioonides.

4.4.2 Joule-Lenzi seadus

Elektroodis ja elektrolüüdis Joule-Lenzi seaduse järgi laengu transpordil tekkiv soojushulk arvutatakse selles töös tehtud simulatsioonides välja järgneva valemiga.

$$Q_{JH} = -(\mathbf{i}_s \cdot \nabla \phi_s + \mathbf{i}_l \cdot \nabla \phi_l). \quad 4.8$$

Võrrandi parema poole esimesene liige kirjeldab elektroodis liikuvat laengut ja teine liige kirjeldab elektrolüüdis liikuvat laengut [23].

4.4.3 Elektrokeemilistest reaktsioonidest eralduv soojus

Elektrokeemilise reaktsiooni käigus saadud soojushulk leitakse, teisendades Faraday seadusi elektroodi jaoks. Sedasi saadakse selles töös tehtud simulatsioonides kasutatav valem mingisuguses elektroodis toimuva reaktsiooni m jaoks.

$$Q_m = \left(\phi_s - \phi_l - E_{eq,m} + T \frac{\partial E_{eq,m}}{\partial T} \right) i_m. \quad 4.9$$

Selles valemis esimesed kolm liiget moodustavad pinge, mis panustab pöördumatutesse kadudesse ning viimane liige kirjeldab reaktsiooni käigus toimunud entroopiamuutust, mis panustab pöörduvasse soojushulka [23].

4.4.4 Soojusjuhtivus

Tahketes kehaades nagu elektroodide tahkete osade soojusjuhtivuse arvutamiseks on kasutatud järgmist võrrandit.

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p \mathbf{u} \cdot \nabla T + \nabla \cdot (-\kappa \nabla T) = Q. \quad 4.10$$

Võrrandi vasaku poole esimene liige kirjeldab temperatuuri muutusest tuleneva soojushulga muutumine ajas, teine kirjeldab konvektsiooni ning kolmas kirjeldab soojuselevikut soojusjuhtivusega [26].

Poorsetes keskkondades arvutatakse soojusjuhtivust teisendusel leitud järgneva võrrandi abil.

$$(\rho C_p)_{\text{eff}} \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p \mathbf{u} \cdot \nabla T = \nabla \cdot (\kappa_{\text{eff}} \nabla T) + Q. \quad 4.11$$

Võrrandi peamiseks erinevuseks eelmise võrrandiga on see, et soojusjuhtivus, -tihedus ja -mahtuvus arvestavad pooride ja poore täitvate materjalide osakaale [26].

4.4.5 Temperatuurist sõltuv difusioon ja juhtivus

Elektroodis toimuvat ionide difusiooni, kus arvestatakse keskkonna temperatuuri muutumist, arvutatakse Arrheniuse võrrandi muudetud kujul.

$$D_s(T) = D_{ref} e^{-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right)}. \quad 4.12$$

Selles võrrandis eksponendi kordaja on elektroodimaterjali difusioon toatemperatuuril, E_a on iooni difusiooni aktivatsioonienergia ning T_{ref} on toatemperatuur ehk 293 K [27].

Elektrolüüdi vedelas osas toimuvat keskkonna temperatuuri arvestavat ionide difusiooni arvutatakse järgneva võrrandiga.

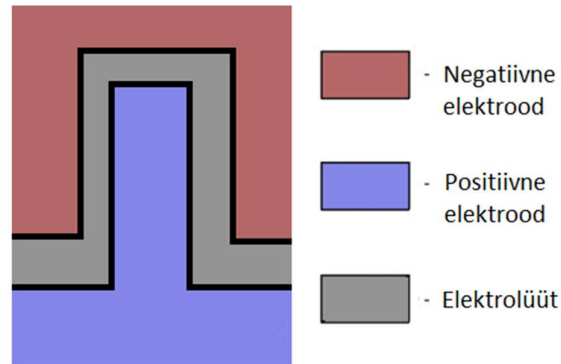
$$D_l(T) = D_{ref} 10^{\left(c_1 + \frac{c_2}{T - c_3 \cdot c} + c_4 \cdot c\right)}. \quad 4.13$$

Võrrandis eksponendi kordaja on elektrolüüdimaterjali difusioon toatemperatuuril. Eksponendi astmes muutujad c_1 kuni c_4 on võrdlusmaterjalile kõverate sobitamisega leitud koefitsendid ning muutuja c on ionide kontsentratsioon elektrolüüdi vedelikus [27].

5 Arvutused

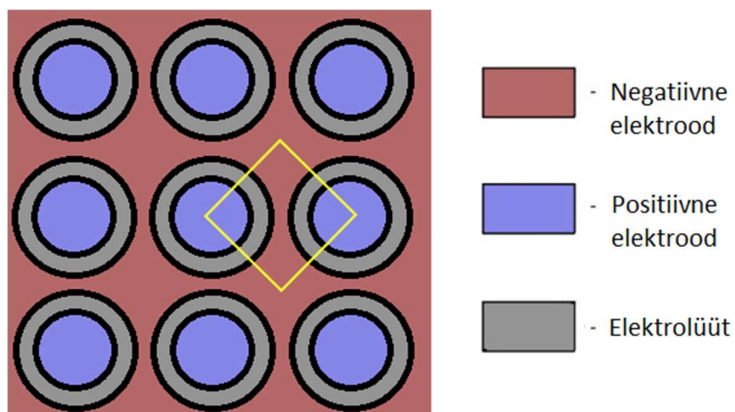
5.1 Mudeli geometria

Nagu sissejuhatuses mainitud, valiti aku arhitektuuriks kontsentiline ehitus. Elektroodide näol on tegu kontsentriliste pulkade ja aukude süsteemiga ning neid eraldab polümeerne elektrolüüt. Ühe sellise paari vertikaalset läbilõiget saab näha joonisel 5.1.



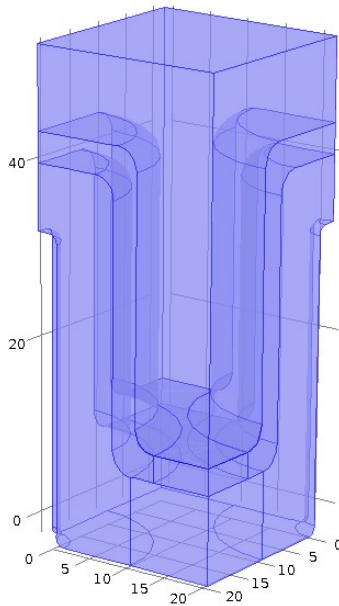
Joonis 5.1. Elektrodipaari läbilõige.

Ühes 3D-mikroakus on palju selliseid pulk-auk paare, mis moodustavad suure kahemõõtmelise reastuse. Selle horisontaalset läbilõiget on näha joonisel 5.2. Sellist suurt kogust elektrodipaare ei ole väga mõistlik simuleerida kuna see muutub arvutuslikult väga mahukaks. Selle leevendamiseks on simulatsioonikasti võetud minimaalne ala, mis sisaldab kõiki piirkondi ilma kordusteta. Kirjeldatud alaks on antud konfiguratsioonis joonisel 5.2 kollase joonega piiratud nähaolev piirkond. Sümmeetriakaalutlustel on simulatsioonikasti võimalik seinu isoleerides lihtsustada, kuna kõik liikumised on nende suhtes peegeldatud [28].



Joonis 5.2. Simulatsioonikasti valik.

Vastavalt sellele on antud töös ka üles ehitatud mudeli geomeetria. Kasutatud geomeetria on näha jooniselt 5.2, kus nähtav skaala on mikromeetrites. Simulatsioonikasti kõrgus on $60\mu\text{m}$ ning külgede laiused on $20\mu\text{m}$.



Joonis 5.3. Arvutustes kasutatava geomeetria näide.

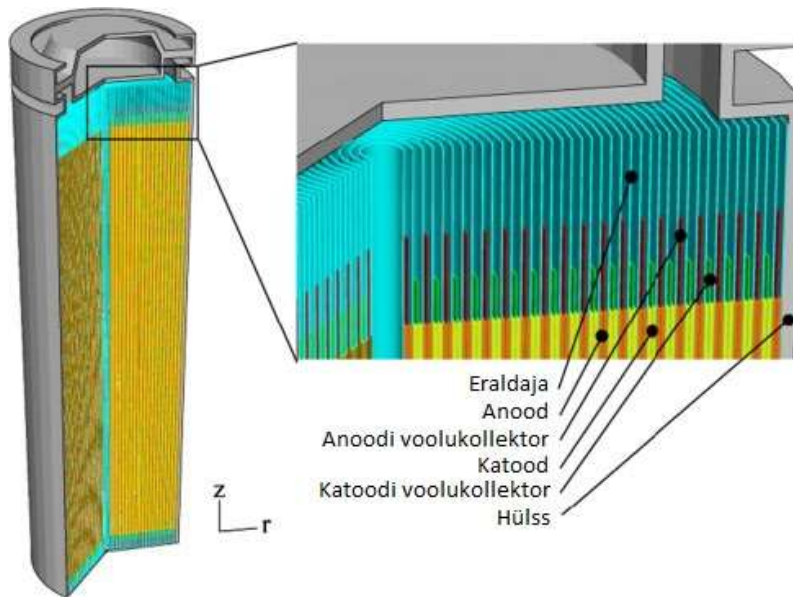
Joonise alumises osas on positiivse elektroodi pulkade veerandlõigud ning ülemises osas on negatiivse elektroodi pesa lõik. Nagu näha on kõik sisemised servad $2,5\mu\text{m}$ kõverusraadiustega, et vähendada teravates tippudes tekkivat kõrget lokaalset elektrivälja [29].

5.2 Võrk

Käesolevas töös tuleb valida arvutusteks teatud tihedusega lõplike elementide meetodi aluseks olev arvutusvõrk. Võrgu tiheduse suurenemisel teatud hetkest tulemused erilisel määral ei muutu, kuid seevastu arvutusaeg kasvab iga tiheduse tõstmisega oluliselt pikemaks. Seda nähtust nimetatakse võrgu koondumiseks. Selleks, et leida, millise võrgu tiheduse juures arvutusi teha tasub, tuleb erinevaid võrgu konfiguratsioone läbi testida. Võrgu koondumist arvestati käesolevas töös temperatuuri käitumise järgi erinevate võrkude tihedustega.

5.3 Arvutusmeetodi valideerimine

Kasutatava arvutusmeetodi valideerimiseks tuleb käesolevas töös võrrelda võrrelda olemasolevate publitseeritud tulemusi, kus on kasutatud käesoleva tööga samu akumaterjale [30]. Selleks konstrueeriti teine akumudel, milles kasutatav arhitektuur oleks sama võrreldava töö arhitektuuriga, mida on võimalik näha jooniselt 5.4.

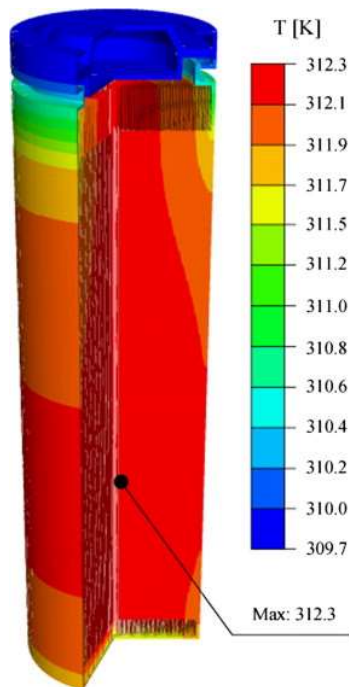


Joonis 5.4. Võrdlusmaterjali aku arhitektuur [30].

Jooniselt on näha, et viitematerjalil kasutusel olev mudel on väga detailne, mistõttu oleks käesoleva meetodiga seda arvutuslikult väga kulukas simuleerida. Selle parandamiseks tehti mõningate lihtsustustega mudel.

Esimeseks lihtsustuseks on arvutada aku elektrokeemia ühemõõtmelise intervalli peal kuna seda on oluliselt lihtsam arvutada ning see säilitab ka üsna kõrge täpsuse võrreldes originaalmudeliga. Sellelt akumudelilt saab leida aku laadimise poolt tekitatud soojuslikku võimsust ruumalaühiku kohta.

Teiseks lihtsustuseks on käsitleda soojuslikus simulatsioonis kogu aktiivset akumaterjali kui ühte homogeenset materjali, mille tihedus, soojusmahtuvus ja soojusjuhtivus on leitud akumaterjalide kaalutud keskmiste abil. Selline lihtsustus on õigustatud, kuna jooniselt 5.2 on näha, et võrdlusmaterjalil on temperatuur aku aktiivses piirkonnas peaaegu homogeneen.



Joonis 5.5. Võrdlusmaterjali temperatuurijaotus [30].

Nende lihtsustuste põhjal tehti kahe komponendiga mudel, millest üks on ühemõõtmeline ning simuleerib akufüüsikat ja käitub soojusallikana teisele komponendile. Teine komponent on telgsümmeetrilisusega ja kahemõõtmeline ning arvutab soojuslikku käitumist.

Kõik arvutustes kasutatavad materjale kirjeldavad parameetrid on võetud võrdlusmaterjalist. Lisaks on kõik geomeetrised parameetrid nagu näiteks elektrootide paksused, aku kõrgus, läbimõõt jms. samuti võetud võrdlusmaterjalist [30].

5.4 Poorse ja mittepoorse LCO elektroodi võrdlus

LCO elektroodil ehituse võrdluseks kasutati joonisel 5.2 näidatud geomeetria ehitatud kahte akumudelit. Ühel mudelil oli positiivse elektroodi materjalina kasutusel mittepoorne LCO ning teisel oli selleks kasutusel poorne LCO. Kuna mittepoorne LCO elektrood võimaldab oluliselt kõrgemat mahtuvust, on selle läbimõõtu võrreldes poorse elektroodiga vähendatud 25 % võrra. Mudelite ülejäänud olek on identne. Nende mudelitega simuleeriti akude kogu laadimistsükli, ehk siis akud laeti tühjast olekust täis ning seejärel tühjendati nad laengust sama voolugevusega. Selle tagajärjel välja joonistunud pingekõverate võrdlus on välja toodud vastavas tulemuste alamlõigus.

5.5 Aku käitumine erinevatel laadimiskiirustel

Töö üks peamisi eesmärke oli uurida mikroaku temperatuuri käitumist aku tühjenemise ajal. Keskmise temperatuuri tühjenemisvoolu sõltuvuse paremaks analüüsiks on akut tühjendatud kolme erineva tühjenemiskiirusega.

Temperatuuri käitumise uurimiseks lisati eelmises lõigus kasutatud mudelile soojusest sõltuvad difusioonide ning soojusjuhtivuse valemid, mis arvestavad aku poolt tekitatava soojusega.

Aku puhul on simuleeritud sarnaselt eelmise osaga nii laadimist kui ka tühjenemist. Laadimise alghetkel on mikroaku ühtlase jaotusega toatemperatuuril. Mudeli ülesehitusest tulenevalt toimub üleminek laadimiselt tühjenemisele millisekundi jooksul. Ülemineku tagajärjel toimub akus voolugradientidest, ionide kontsentratsioonigradientidest ja aku suurusparameetritest sõltuv pinge kukkumine. Pinge kukkumise vähendamiseks toimub simulatsioonides laadimine kõikides arvutustes aeglaselt voolutihedusega $1,08 \text{ A/m}^2$. Seevastu tühjenemisvoolu varieeritakse vastavalt valitud tühjenemisvoolule.

Tühjenemisvooludeks valiti selle aku tühjenemiskiirustele 1C, 2C ja 5C vastavad voolutugevused, mille puhul kestab aku tühjaks laadimine vastavalt 1 tunni, pool tundi ja 12 minutit. Kasutatud tühjenemiskiirustele vastavad voolutihedused $5,58 \text{ A/m}^2$, $10,08 \text{ A/m}^2$ ja $19,44 \text{ A/m}^2$. Peamisteks mõõdetavateks suurusteks on aku pinge ning keskmine temperatuur.

5.6 Aku geomeetriaate varieerimine laadimiskiirusel 1C

Aku töökorra täiendavaks uurimiseks testiti läbi erinevaid geomeetriaid teatud suurusparameetreid varieerides. Käesolevas töös valiti varieeritavaks parameetriks sammaste kõrgus. Kõrgused varieerusid $10 \mu\text{m}$ sammuga vahemikus $40\text{--}80 \mu\text{m}$, sarnaselt P.Priimägi, D.Brandell jt. töös läbi viidud analüüsidele [28]. Peamine võrdlus toimub $60 \mu\text{m}$ kõrguse referentsmudeli vastu, mille tühjenemisel saadud tulemusi eelnevates alamlõikudes kirjeldatud oli. Tühjenemise voolutugevus valiti referentsmudeli tühjenemiskiirusele 1C-le vastav voolutugevus.

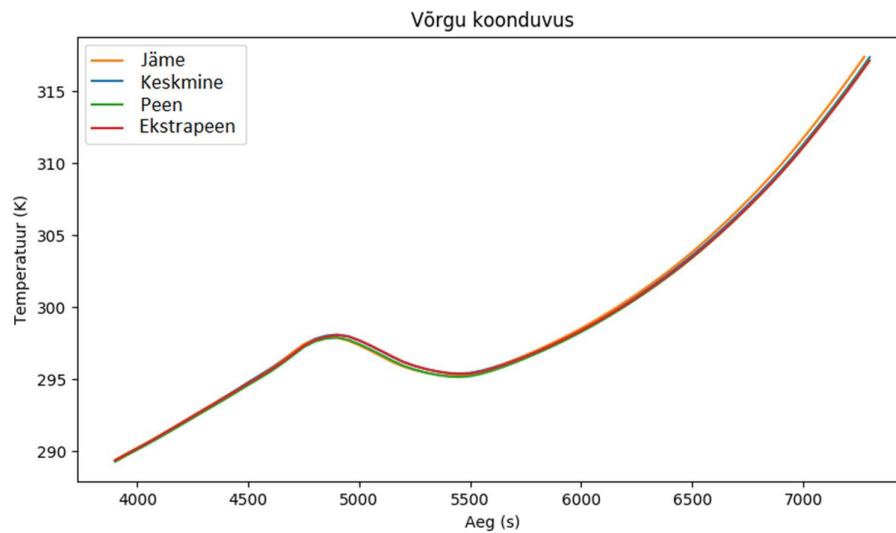
5.7 Aku geomeetriaate varieerimine laadimiskiirusel 5C

Selleks, et veenduda eelmistes alamlõikudes tehtud järeldustes, korrati eelnevas alamlõiguses tehtud arvutusi referentsmudeli laadimiskiirusele 5C-le vastava voolutugevusega.

6 Tulemused

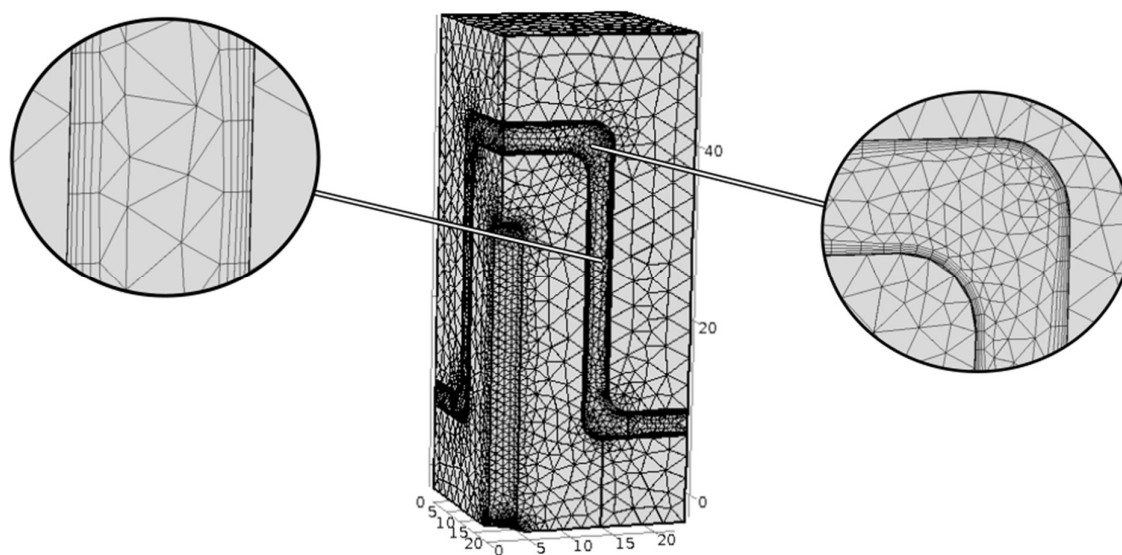
6.1 Võrgu koonduvuse tulemused

Võrgu koonduvuste arvutuste tulemusel saadud graafikut on näha joonisel 6.1. Sellelt on näha, et arvutuste lõpptulemus kasutatud võrkude tihenemisel olulisel määral ei muutunud.



Joonis 6.1. Võrgu koonduvuse graafikud erinevatele võrgutihedustele.

Lisaks koondumisele tuleb võrgu valimisel arvestada ka arvutustes kasutatavate eksponentsiaalsete võrranditega, mille puhul on arvutusvead olulisel määral võimendatud ja võivad lõpptulemust oluliselt mõjutada või põhjustada akus sisuliselt lühiseid. Nende nõuete rahuldamiseks valiti võrk, mida on näha joonisel 6.2.

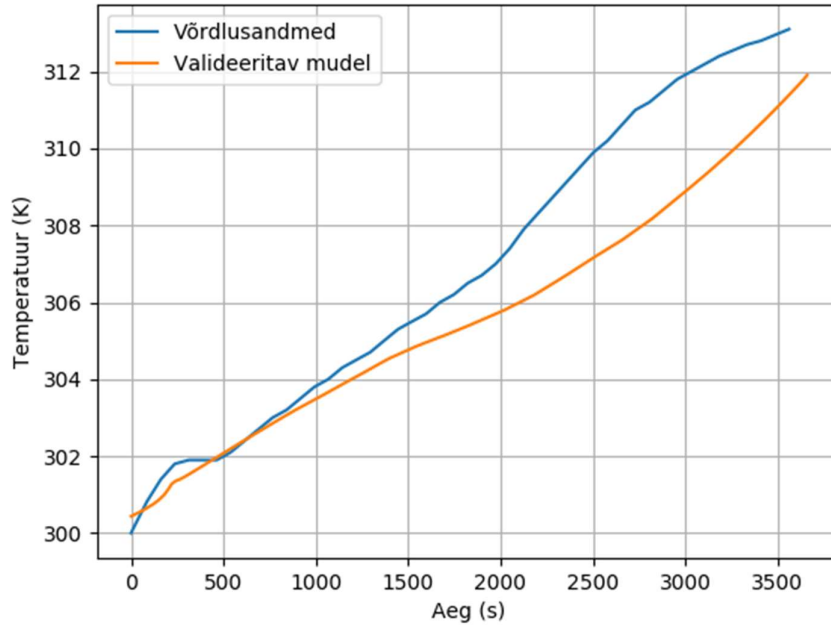


Joonis 6.2. Mudelifailis kasutatud võrk.

Elektroodi piirkonnas on eelnevalt kirjeldatud põhjusel oluline, et seal tekiks minimaalselt võrgu hõredusest tekkinud arvutusvigu. Sellega on võrgu ülesehitusel arvestatud ning joonisel 6.2 on suurendatult näha, kuidas elektrolüüdi ja elektroodi piirpinnal on tihe ja õhukeste kihtidega võrk. Lisaks on näha, kuidas nurkades on samuti kasutusel arvutusvigade tekkimise vältimiseks tihedam võrk.

6.2 Valideerimine tulemused

Valideerimise alamlõigus kirjeldatud viisil läbi viidud akusimulatsioonist saadud keskmist temperatuuri võrreldakse võrdlusmaterjali keskmise temperatuuriga ning see võrdlus on joonisel 6.3.

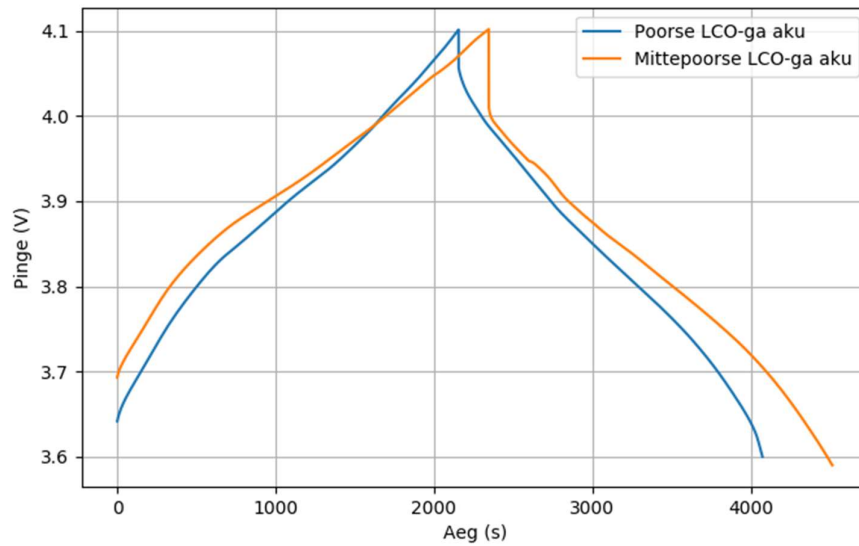


Joonis 6.3. Temperatuurimudeli valideerimine.

Nagu graafikult näha, erinevad tulemused äärmiselt 2,5 K võrra. Kuna lõplik temperatuur erineb ainult 1 K võrra ning käitumine on üldjoontes samasugune, siis langevad tulemused piisava täpsusega kokku. Arvestades tehtud lihtsustusi, on selline erinevus oodatav, aga sellest hoolimata on käitumine piisavalt sarnane, et valideerida kasutatavat akumudelit.

6.3 Poorse ja mittepoorse LCO elektroodi võrdlus

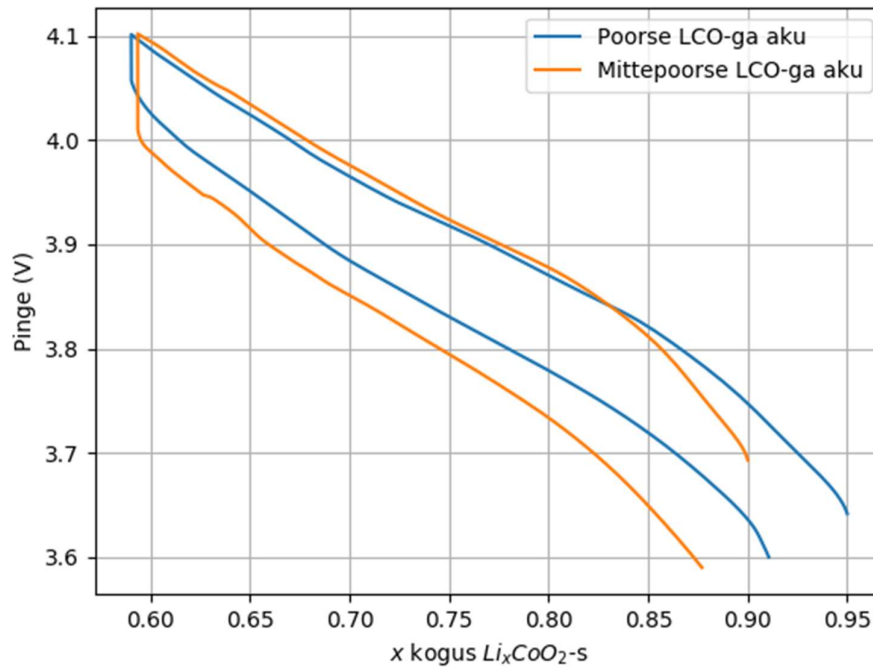
Eelnevalt kirjeldatud arvutuste tulemusena saadud pingekõveraid on näha järgnevatelt graafikutelt. Joonisel 6.4 on näha kasutatud ehituste tühjenemise pingekõveraid.



Joonis 6.4. Poorse ja mittepoorse LCO elektrodiga akude pingekõverad.

Nagu graafikult on näha, kestab referentsmudeli 1C laadimis- ja tühjenemiskiirusele vastava voolutugevuse juures mittepoorset elektroodi kasutava aku laadimistsükkel sisuliselt sama kaua, kui poorse elektrodiga aku laadimistsükkel.

Lisaks sellele graafikule on ka välja joonistatud võrreldavate elektrodide laadimistsükli pinge sõltuvus LCO elektroodi liitiumi ionide täidetusest selle materjali teoreetilisest maksimumist. Selle tulemust on näha joonisel 6.5.

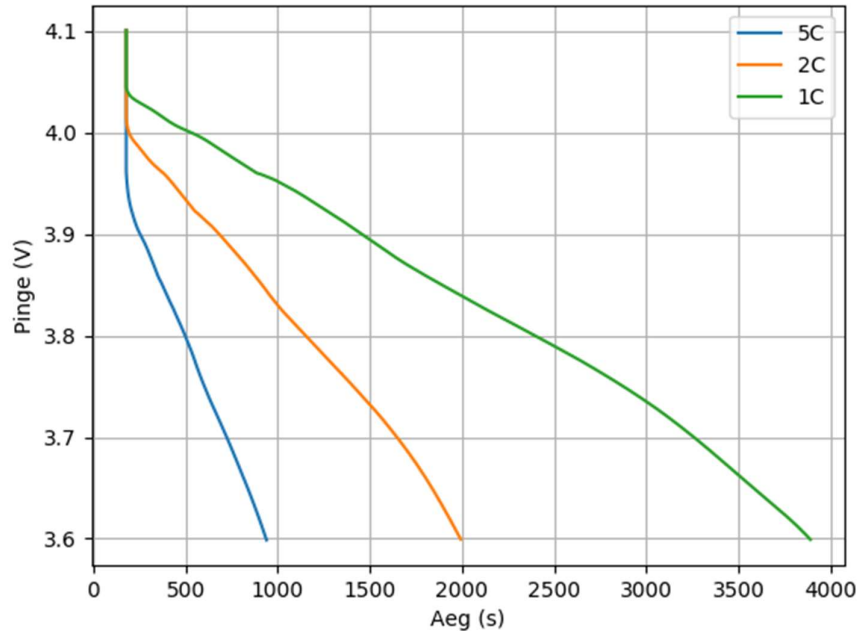


Joonis 6.5. Poorsest ja mittepoorsest LCO elektrodiga akude pingekõverad üle liitiumi ionide laetuseastme LCO elektroodis.

Graafikult on näha, et pingekõverad on üldise käitumise poolest peaaegu identsed. Peamise erinevusena on näha, et mittepoorse elektrodiga aku puhul põhjustab voolutugevuse ümberlülitus oluliselt suuremat pingelangust. Selle põhjuseks võib olla akugeomeetria vähene optimeeritus sellise elektroodi kasutuseks. Küll aga on näha, et optimeeritud kujul mahutaks mittepoorne elektrod oluliselt rohkem laengut ja võimaldaks kõrgemat voolutugevust üle pikema tühjenemisaja. Tsüklite avatus viitab küll akus toimuvatele pöördumatutele keemilistele protsessidele, kuid sarnaseid tulemust on leida ka kirjandusest nagu näiteks T. Ripenbein *jt.* [31].

6.4 Aku käitumine erinevatel laadimiskiirustel

60 μm kõrguse akumudeli tühjenemise pingekraafikud, mis on saadud erinevatel laadimiskiirustel on näha joonisel 6.6.

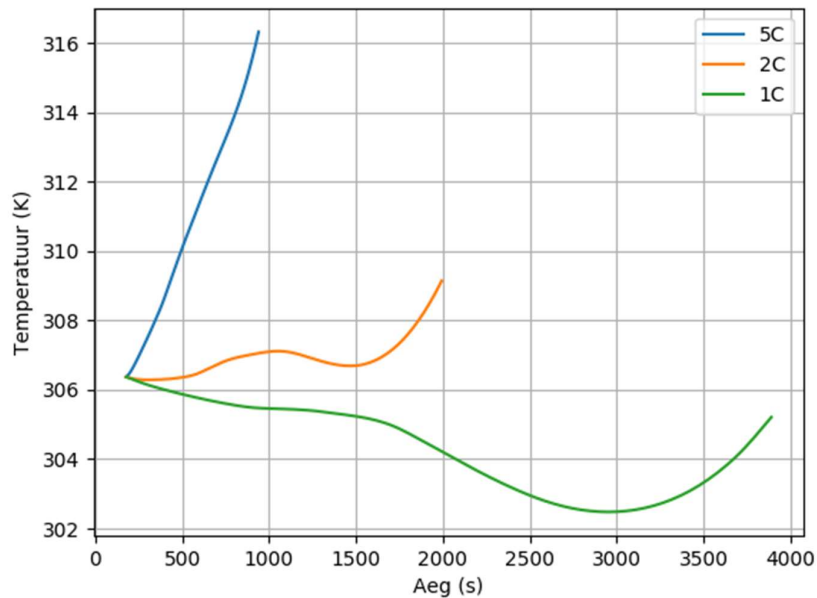


Joonis 6.6. Pinge käitumine aku tühjenemisel erinevatel laadimiskiirustel.

Tulemustest on näha erinevate tühjenemisvoolude poolt põhjustatud pingete kukkumiste kõrgused. Mida kõrgem on tühjenemise voolutugevus, seda suuremad on suunamuutuse poolt põhjustatud kontsentratsiooni- ja voolugradiendid. Nende tagajärjel toimubki graafikul kujutatud nähtus.

Lisaks on näha, et pärast pinge kukkumist toimub tühjenemine simuleeritud pingevahemikus väga lähedaselt lineaarsele tühjenemisele. See tähendab, et tühjenemise jooksul käitub aku samamoodi ning ei ole ebasoovitavaid pinge äkilisi langusi, mis võivad põhjustada akus näiteks järske temperatuuritõuse.

Sama arvutuse jooksul leiti ka keskmiste temperatuuride käitumist erinevatel tühjenemiskiirustel ning nende graafikut on näha joonisel 6.7.

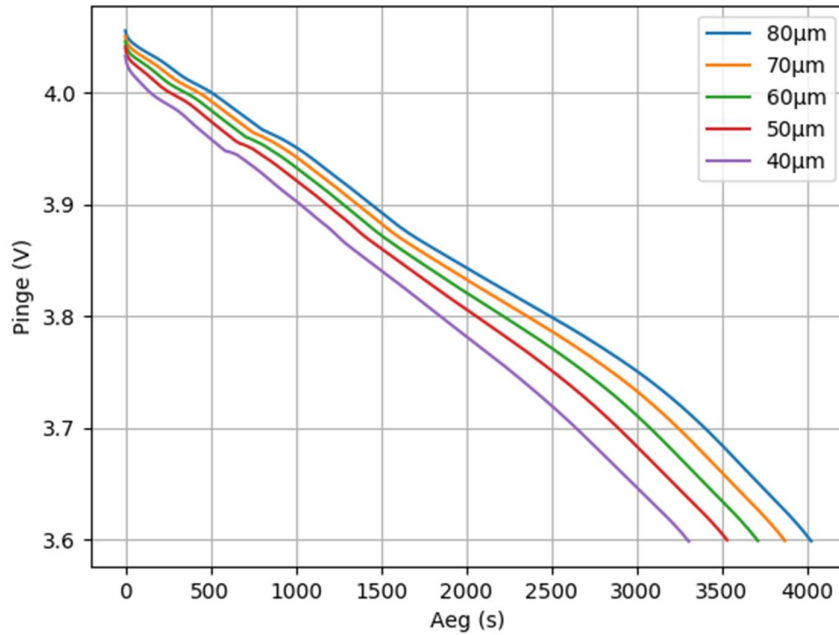


Joonis 6.7. Temperatuuri käitumine aku tühjenemisel erinevatel tühjenemiskiirustel.

Saadud graafikult on näha temperatuuri langemine madalamatel laadimiskiirustel. Selle peamiseks põhjuseks on elektrodimaterjalides toimuvad pöörduvat soojust tekitavad keemilised reaktsioonid. Madalamate volutugevuste juures pöörduvad soojusallikate poolt tekitatav soojushulk ületab pöördumatute allikate soojushulka. Seda efekti on ka graafikul näha, kuidas suurematel laadimiskiirustel temperatuurilangus kas väheneb või on täielikult pöördumatute soojushulkade poolt domineeritud. Sarnase tulemuseni on näiteks jõudnud ka V.Srinivasan ja C.Y.Wang [32].

6.5 Aku geomeetria varieerimine laadimiskiirusel 1C

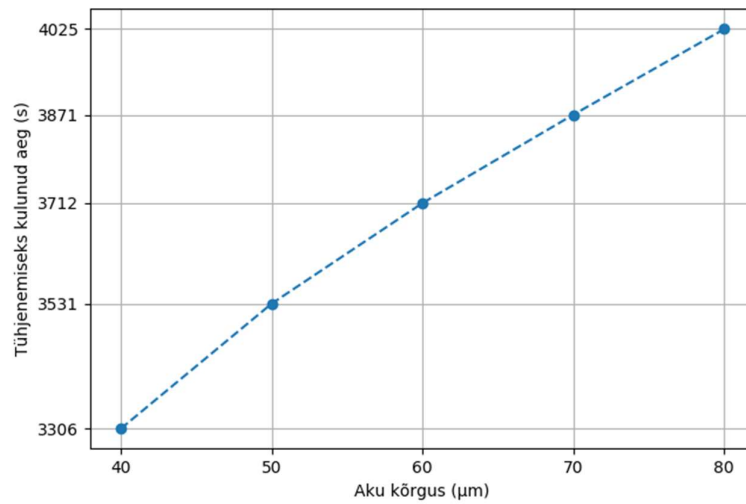
Akumudeli kõrguste variatsiooni tulemusena välja joonistunud pingekõverate graafikut on näha joonisel 6.8.



Joonis 6.8. Erinevate kõrgustega akude tühjenemiste pingekõverad tühjenemiskiirusel 1C.

Graafikult on esimese asjana näha, et aku kõrguse vähenemisel pingeline kukkumine kasvab. Seda võib selgitada elektroodimaterjali vähenemisega, kuna rakendatud voolutugevuse suhe elektroodimaterjali aku ruumala vähenemisel kasvab, mistõttu kasvavad ka pingeline kukkumist põhjustavad gradiendid.

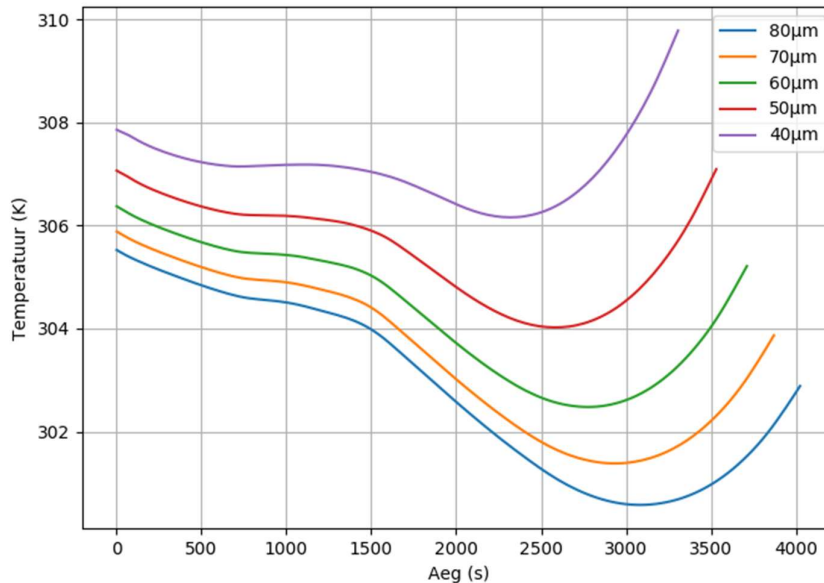
Kuna arvutustes muudeti ainult kõrgusparameetrit, siis aku ruumala muutumine oli lineaarne. Tühjenemiseks kuluva aja vähenemist põhjustab samuti aku ruumalale suhteliselt tõusev voolutugevus. Tühjenemiseks kulunud aja sõltuvust aku kõrgusest on näha joonisel 6.9.



Joonis 6.9. Aku tühjenemiseks kulunud aja sõltuvus aku kõrgusest laadimiskiirusel 1C.

Graafikult on näha, et tühjenemiseks kuluv aja sõltuvus on väga lähedane lineaarsele sõltuvusele. Samuti paistab, et linearsust hakkab vähenema aku elektroodi sammaste kõrguste langetamine alla 50 μm . Üldiselt võib järeldada, et aku kõrguse muutmisel ei toimu samuti anomaalseid käitumisi, ehk me saame üsna hästi ennustada tema tühjenemise omadusi erinevatel kõrgustel.

Lisaks pingekõveratele leiti arvutuses ka keskmisi temperatuure, mille käitumiste graafikut on näha joonisel 6.10.



Joonis 6.10. Erinevate kõrgustega akude keskmised temperatuurid laadimiskiirusel 1C.

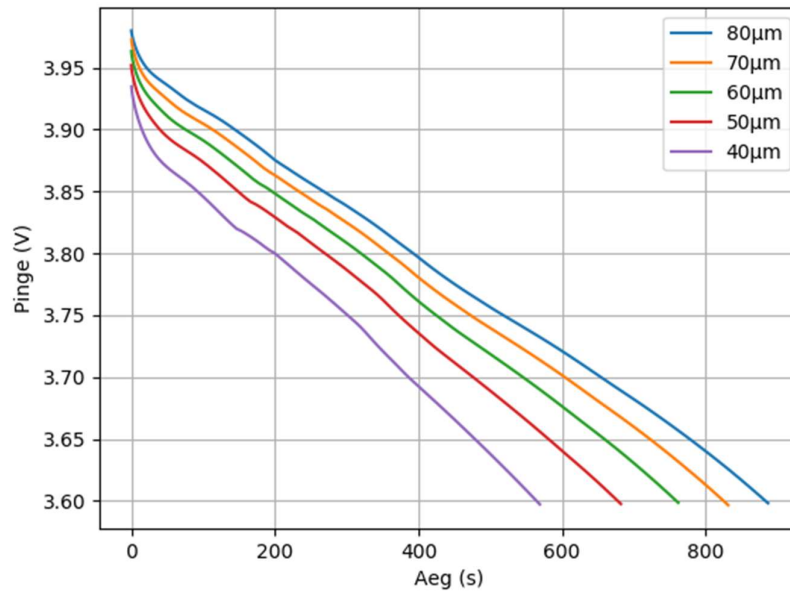
Graafikult näha, et temperatuurikõverad algavad erinevatelt temperatuuridelt. Selle põhjuseks on eelnevalt mainitud suhtelise voolutugevuse poolt põhjustatud kõrgemat aku kuumenemist täislaadimise ajal.

Kõveraid võrreldes on näha, et aku madalamate kõrguste puhul silutakse temperatuurikõveraid ning nende temperatuuride languse osakaal väheneb. Selle põhjuseks on alamlõigus 6.4 kirjeldatud kõrgemate voolutugevuste mõju aku soojuslikule käitumisele, kus pöördumatud soojusprotsessid ületavad kõrgematel voolutugevustel pöörduvaid protsesse.

Sellelt graafikult võib jällegi järeldada, et akumudeli tulemused võimaldavad meil aku käitumist ennustada, ning et arvutuste tulemused on konsistentsed eelnevates alamlõikudes leitud üldistustega.

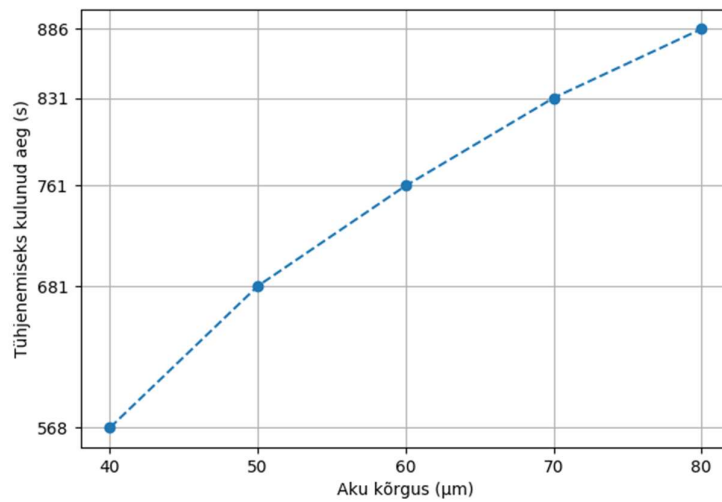
6.6 Aku geomeetria varieerimine laadimiskiirusel 5C

Aku kõrguste varieerimiste arvutuste tulemusena saadud pingekõveraid on näha Joonis 6.11.



Joonis 6.11. Erinevate kõrgustega akude tühjenemiste pingekõverad laadimiskiirusel 5C.

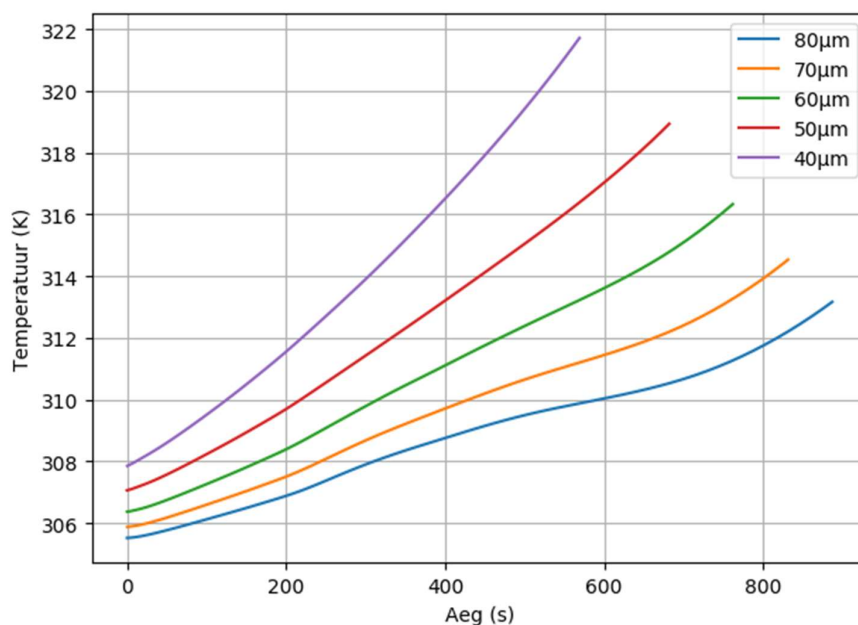
Graafikult on näha, et kõrgema laadimiskiiruse puhul avaldub tühjenemisaegade aku kõrgustest sõltuvuse mittelineaarsus oluliselt tugevamini. Seda sõltuvust on täpsemini näha Joonis 6.12.



Joonis 6.12. Aku tühjenemiseks kulunud aja sõltuvus aku kõrgusest laadimiskiirusel 5C.

Graafikult on näha laadimiskiirusega 1C sarnast käitumist, kuid võimendatult. Sellest võib järeldada, et alla 50 μm kõrgusega akudes hakkavad esinema mittelineaarsed käitumised, mida on raske ennustada.

Sarnaselt laadimiskiirusel 1C läbi viidud arvutustele leiti arvutuses ka keskmisi temperatuure, mille graafikut on näha Joonis 6.13.



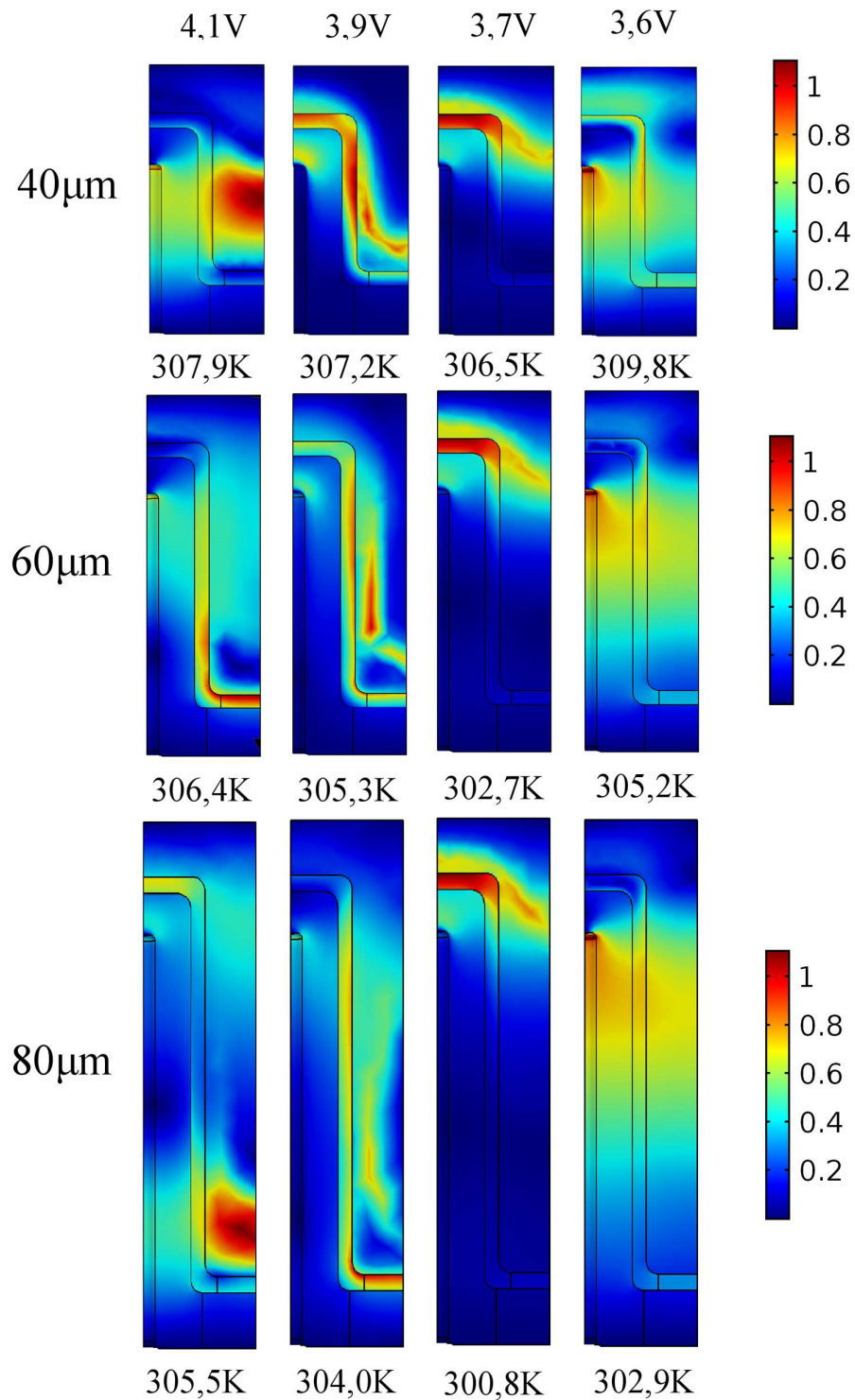
Joonis 6.13. Erinevate kõrgustega akude keskmised temperatuurid laadimiskiirusel 5C.

Graafikult on jällegi näha kinnitust eelnevates alamlõikudes tehtud järeldustele, et kõrgemate voolutugevuste juures pöörduvate soojushulkade mõju on pöördumatutest oluliselt väiksem. Samuti on näha, et aku kõrguste muutusest tingitud suhtelised voolutugevused omavad arvestatavat mõju keskmise temperatuuri käitumises.

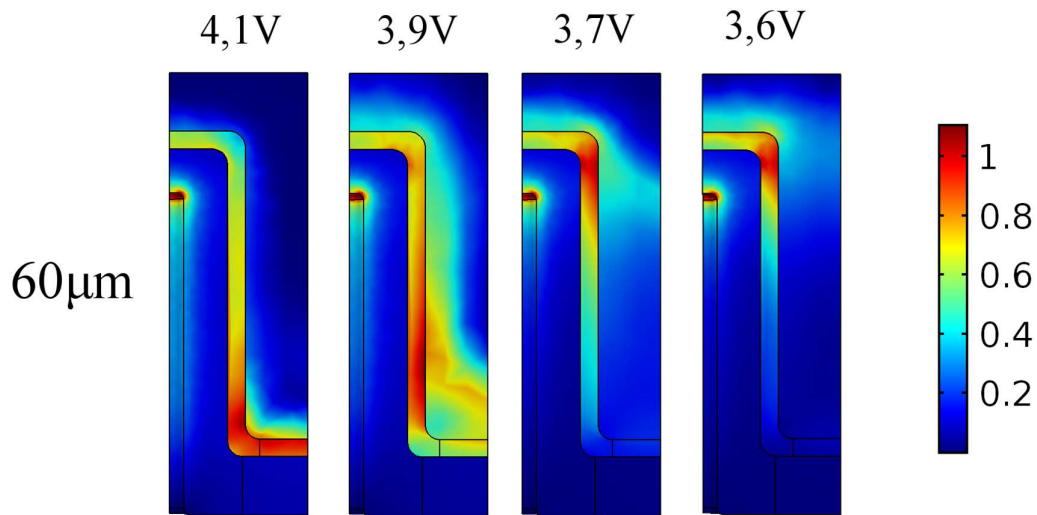
6.7 Temperatuurigradientide analüüs

Aku sees toimuvate protsesside paremaks hindamiseks tuleb ka uurida käesolevas töös kõige olulisemaid akusiseseid liikumisi. Käesoleva töös tuleb temperatuurinähtuste paremaks analüüsiks uurida temperatuurigradientide jaotust akus.

Selleks valiti eelmistes alamloikudes läbiviidud arvutuste seast kõige huvitavamad tulemused, milleks olid 40 μm ja 80 μm kõrgused akumudelid. Valitud tulemuste võrdluseks on välja joonistatud ka 60 μm kõrguse referentsmudeli tulemused.



Joonis 6.14. Temperatuurigradientide (K/m) jaotus simulatsioonikastis erinevate geometriate puhul tühjenemisel läbitud pingetel.



Joonis 6.15. Elektrivoolu jaotus referents mudelis.

Joonis 6.14 on näha, et temperatuurigradientide käitumine on kooskõlas

Joonis 6.15 näiteks toodud 60 μm kõrguse aku voolutiheduste jaotustega. Täpsemini on näha, et tühjenemise alguses, ehk kõrgeima pinge juures toimub suurim aktiivsus negatiivse elektroodi otsas. See langeb hästi kokku sellega, mis akus ionidega samal hetkel juhtub. Täis laetud aku puhul on LCO elektroodist ionid kõik surutud grafiitelektroodi. Tühjaks laadimise alguses hakkavad ionid sealt tagasi LCO elektroodile liikuma. Seda käitumist on hästi pingete lõikes näha, kuidas temperatuurigradientide suurimad aktiivsused liiguvad pingelangeses grafiitelektroodis järjest kõrgemale, näidates kuidas see elektrood järk-järgult tühjeneb. Tühjaks laadimise lõpus ehk kõige madalamal pingel on näha, et enam ei ole akudes ühtegi kindlat kesket piirkonda, kus toimuks termilist aktiivsust. See vihjab, et grafiitelektroodid tühjenemistsükli lõpuks ionidest tühjaks liikunud.

7 Kokkuvõte

Käesoleva bakalaureusetöö eesmärgiks oli täiendada 3D-mikroaku arvutuslikku mudelit, et sellega oleks võimalik välja arvutada temperatuurisõltuvusi ning soojusjuhtivusi. Mudelis kasutatavat meetodikat valideeriti kirjandusest leitud tulemustega ning valideerimise tulemusel loeti see töötavaks.

Lisaks termofüüsikale võeti arvutuslikul mudelil kasutusele mittepoorne elektrood ning saadud tulemusi võrreldi poorse elektroodi arvutusmudeli tulemustega. Lõpuks viidi läbi mitmeid numbrilisi arvutusi, et analüüsida saadud termonähtusi erinevatel voolutugevustel ning geomeetrial. Arvutuste tulemused andsid aluse järeldamiseks, et temperatuurinähtused töötavad mudelil ennustatavalt ning ei tekita anomaaliaid.

8 Summary

The main goal of this thesis was to improve the computational model of a 3D-microbattery in order to numerically calculate its temperature dependencies and the heat transfer that takes place. Used methods were validated against results found in literature.

In addition to heat transfers and temperature dependencies, a thin film LiCoO_2 electrode model was added to the model and its results were compared against porous LiCoO_2 electrode. Finally multiple numerical calculations were completed on different discharge rates and geometry variations in order to analyse the resulting thermal behavior. Resulting data gave grounds to the conclusion that the implemented temperature dependencies are working in accordance with results found in literature.

9 Tänuavaldused

Täna Tartu Ülikooli poolt pakutud hariduse ning erinevate võimaluste eest. Lisaks täna sügavalt juhendajaid Priit Priimäge ja Vahur Zadinit mitmekülgse abi, pideva motivatsiooni ja erinevate nõuannete eest. Viimaks täna Tartu Ülikooli Tehnoloogiainstituuti pakutud tarkvara ning võimaluste eest.

10 Kasutatud kirjandus

- [1] J.W. Long, B. Dunn, D.R. Rolison, H.S. White, "Three-Dimensional Battery Architectures," *Am. Chem. Soc.* 104 (2004) 4463–4492.
- [2] M. Roberts, J.R. Owen, "3D Lithium ion batteries - From fundamentals to fabrication," *J. Mater. Chem.* (2017). doi:10.1039/c0jm04396f.
- [3] A. Cuthbertson, "HOW MUCH MONEY HAS THE GALAXY NOTE 7 DEBACLE COST SAMSUNG?," *Newsweek Tech Sci.* [Http://www.newsweek.com/tech-Science](http://www.newsweek.com/tech-Science). (2016). <http://www.newsweek.com/how-much-samsung-galaxy-note-7-cost-samsung-recall-508852> (accessed May 26, 2017).
- [4] R.A. Huggins, *Advanced Batteries*, 2009. doi:10.1007/978-0-387-76424-5.
- [5] D. Linden, T.B. Reddy, *HANDBOOK OF BATTERIES*, 3. Edition, 2002.
- [6] T.S. Arthur, D.J. Bates, N. Cirigliano, D.C. Johnson, P. Malati, J.M. Mosby, E. Perre, M.T. Rawls, A.L. Prieto, B. Dunn, "Three-dimensional electrodes and battery architectures," 36 (2011) 523–531. doi:10.1557/mrs.2011.156.
- [7] V. Yufit, M. Nathan, D. Golodnitsky, V. Yufit, E. Strauss, T. Ripenbein, I. Shechtman, S. Menkin, E. Peled, "Three-Dimensional Thin-Film Li-Ion Microbatteries for Autonomous MEMS," (2005). doi:10.1109/JMEMS.2005.851860.
- [8] L. Burstein, "High Power Copper Sulfide Cathodes for Thin-Film Microbatteries," (2009) 10–14. doi:10.1149/1.3240921.
- [9] R.W. Hart, H.S. White, B. Dunn, D.R. Rolison, "3-D Microbatteries," 5 (2003) 120–123. doi:10.1016/S1388-2481(02)00556-8.
- [10] S. Ferrari, M. Loveridge, S.D. Beattie, S. Ferrari, M. Loveridge, S.D. Beattie, M. Jahn, R.J. Dashwood, R. Bhagat, "Latest advances in the manufacturing of 3D rechargeable lithium microbatteries," (2015). doi:10.1016/j.jpowsour.2015.03.133.
- [11] V. Yufit, M. Nathan, D. Golodnitsky, V. Yufit, E. Strauss, T. Ripenbein, I. Shechtman, S. Menkin, E. Peled, "Three-Dimensional Thin-Film Li-Ion Microbatteries for Autonomous MEMS," (2005). doi:10.1109/JMEMS.2005.851860.
- [12] B. Scrosati, W. Schalkwijk, *Advances in Lithium-Ion Batteries*, 2002.
- [13] M. Park, X. Zhang, M. Chung, G.B. Less, A. Marie, "A review of conduction phenomena in Li-ion batteries," *J. Power Sources.* 195 (2010) 7904–7929. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.06.060.
- [14] P. Ramadass, R.E. White, "Development of First Principles Capacity Fade Model for Li-Ion Cells," (2004). doi:10.1149/1.1634273.
- [15] P. Peng, F. Jiang, "Thermal behavior analyses of stacked prismatic LiCoO₂ lithium-ion batteries during oven tests," *Int. J. Heat Mass Transf.* 88 (2015) 411–423. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.04.101.
- [16] G. Guo, B. Long, B. Cheng, S. Zhou, P. Xu, B. Cao, "Three-dimensional thermal finite element modeling of lithium-ion battery in thermal abuse application," 195 (2010) 2393–2398. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.10.090.

- [17] M.U. T. Richard Jow, Kang Xu, Oleg Borodin, *Modern Aspects of Electrochemistry - Electrolytes for Lithium and Lithium-Ion Batteries*, 2014.
- [18] J. Karo, D. Brandell, "A Molecular Dynamics study of the influence of side-chain length and spacing on lithium mobility in non-crystalline $\text{LiPF}_6 \cdot \text{PEO}_x$; $x = 10$ and 30 ," 180 (2009) 1272–1284. doi:10.1016/j.ssi.2009.07.009.
- [19] C. Grossmann, *Numerical Treatment of Partial Differential Equations*, 1. Edition, 2007.
- [20] L. House, J. Hill, O. Ox, W. Road, B. Ma, *Finite Element Method_ A Practical Course*, 2003.
- [21] M. Doyle, T.F. Fuller, J. Newman, "Modeling of Galvanostatic Charge and Discharge of the Lithium / Polymer / Insertion Cell," 140 (1993) 1526–1533.
- [22] T.F. Fuller, M. Doyle, J. Newman, "Simulation and Optimization of the Dual Lithium Ion Insertion Cell," 141 (1994).
- [23] COMSOL, *COMSOL Batteries & Fuel Cells Module Documentation*, 2015.
- [24] A.J. Bard, L.R. Faulkner, E. Swain, C. Robey, *Fundamentals and Applications*, 2001.
- [25] C. Heubner, M. Schneider, A. Michaelis, Detailed study of heat generation in porous LiCoO_2 electrodes, *J. Power Sources*. 307 (2016) 199–207. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.12.096.
- [26] COMSOL, *Heat Transfer Module Documentation*, 2015.
- [27] A. Samba, N. Omar, H. Gualous, O. Capron, P. Van Den Bossche, J. Van Mierlo, "Impact of Tab Location on Large Format Lithium-Ion Pouch Cell Based on Fully Coupled Three-Dimensional Electrochemical-Thermal Modeling," *Electrochim. Acta*. 147 (2014) 319–329. doi:10.1016/j.electacta.2014.08.115.
- [28] P. Priimägi, D. Brandell, S. Srivastav, A. Aabloo, H. Kasemägi, *Electrochimica Acta* Optimizing the design of 3D-pillar microbatteries using finite element modelling, 209 (2016) 138–148. doi:10.1016/j.electacta.2016.05.047.
- [29] V. Zadin, D. Brandell, H. Kasemägi, A. Aabloo, J.O. Thomas, "Finite element modelling of ion transport in the electrolyte of a 3D-microbattery," *Solid State Ionics*. 192 (2011) 279–283. doi:10.1016/j.ssi.2010.02.007.
- [30] D.H. Jeon, S.M. Baek, "Thermal modeling of cylindrical lithium ion battery during discharge cycle," *Energy Convers. Manag.* 52 (2011) 2973–2981. doi:10.1016/j.enconman.2011.04.013.
- [31] T. Ripenbein, M. Nathan, E. Peled, Novel porous-silicon structures for 3D- interlaced microbatteries, *Electrochim. Acta*. 56 (2010) 37–41. doi:10.1016/j.electacta.2009.01.057.
- [32] V. Srinivasan, C.Y. Wang, "Analysis of Electrochemical and Thermal Behavior of Li-Ion Cells," (2003) 98–106. doi:10.1149/1.1526512.
- [33] V. Zadin, H. Kasemägi, A. Aabloo, D. Brandell, "Modelling electrode material utilization in the trench model 3D-microbattery by finite element analysis," 195 (2010) 6218–6224. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.02.056.

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Martin Liivak,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

3D-MIKROAKU TERMILISTE OMADUSTE MODELLEERIMINE,

mille juhendajad on Vahur Zadin ja Priit Priimägi,

- 1.1. reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
 - 1.2. üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **26.05.2017**