

Zusammenfassung zur Promotionsschrift

**Multi-Scale Modeling of Lithium ion  
Batteries: a thermal management approach and  
molecular dynamic studies**

zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

an der Fakultät Bauingenieurwesen  
der Bauhaus-Universität Weimar

vorgelegt von

**Ali Hossein Nezhad Shirazi**

(interner Doktorand)

geboren am 28. März 1980

in Schiras, Iran

Mentor:

**Prof. Dr.-Ing. Timon Rabczuk**

Weimar, 07. Januar 2019

## Problemstellung und Zielsetzung der Arbeit

1. Heutzutage spielen Lithium-Ionen-Batterien (LIBs) eine wichtige Rolle in unserem täglichen Leben. Seit Sony sie erstmals im Jahr 1991 auf dem Markt als Laptop-Akku eingeführt hat, sind sie zu einem untrennbaren Teil des modernen Lebens der Menschheit geworden. LIBs wurden immer häufiger in einer Vielzahl von Bereichen von tragbarer Elektronik bis hin zu elektrischen Kraftwerken eingesetzt. Sie standen im Mittelpunkt der Aufmerksamkeit als Lösung gegen die globale Erwärmung der Erde wegen steigender CO<sub>2</sub>-Emissionen. Elektrofahrzeuge mit eingesetzten LIBs gehören derzeit zu den attraktivsten Kandidaten, um aktuelle Fahrzeuge zu ersetzen, die nur fossile Brennstoffe verbrauchen.
2. LIBs bieten eine hohe Energiedichte. Außerdem ist ihre Selbstentladungsrate niedrig. Sie werden nicht nur in Form von kleinen Zellen verwendet, sondern auch als große Batteriepacks als Energiequelle in Industrie und mobilen Geräten.
3. Es gibt mehrere Parameter, die die Leistung von LIBs beeinflussen, einschließlich der Parameter, die sich auf elektrochemische Reaktionen in der Batteriezelle beziehen. Dies hat wiederum einen direkten Einfluss auf die Batteriekapazität. Elektrochemische Reaktionen treten auf der Oberfläche von Feststoffpartikeln in Batterieelektroden auf. Die Größe der Feststoffpartikel spielt eine wichtige Rolle bei den internen Reaktionen der Batterie. Sie wird sich wiederum direkt auf die Batteriekapazität auswirken. Die Auswahl von Materialien mit geeigneten Größenverteilungen für die Feststoffpartikel in negativen und positiven Elektroden (Anode/Kathode) kann die Lithiumionen-Diffusion und anschließende Reaktion auf den Oberflächen der Feststoffpartikel der Elektrode erleichtern. Darüber hinaus kann es während der elektrochemischen Reaktionen (Lade- / Entladeprozess) zur erzeugten Wärme in der Batterie beitragen.
4. Die Menge der angesammelten Wärme sollte in der Batterie während der internen Reaktionen ordnungsgemäß verwaltet werden, es sei denn, sie kann die Batteriestruktur beschädigen oder sogar zu sehr gefährlichen Ereignissen wie Feuer oder Explosion im Batteriepack führen. Daher ist es entscheidend die übermäßige Wärme aus der Batterie abzuleiten, um die sichersten Betriebsbedingungen sicherzustellen.
5. Phase-Change-Materialien (PCM) sind aufgrund ihrer hohen Wärmekapazität potentielle Kandidaten für die Batteriewärmemanagementsysteme. Ihre Wärmeleitfähigkeit ist jedoch für die Implementierung in neuen Typen von Hochleistungs-LIBs ziemlich niedrig. Eine effiziente Lösung besteht darin, ihre Wärmeleitfähigkeit durch den Zusatz von Kohlenstoff-Nanokompositen wie Fulleren, Kohlenstoff-Nanoröhrchen (CNT) und Graphene zu verstärken.
6. In den Batterieelektrodenmaterialien sind immer Nano-Risse und Nano-Kerben vorhanden, da es keinen vorhandenen idealen Herstellungsprozess gibt, der die Defekte verhindern kann. Daher lohnt es sich, die Rissausbreitung in der Nanoschichten zu untersuchen, insbesondere für die neue Generation von zweidimensionalen (2D) Materialien, die zu den vielversprechendsten Kandidaten für die Entwicklung zukünftiger leistungsfähigerer LIBs zählen.
7. Das Ziel der aktuellen Forschung ist es, das Wärmemanagement in LIBs zu untersuchen. Das Hauptziel besteht darin, Wege zu finden, um die Wärme der Batterien während des Betriebs abzuführen. Außerdem wurden die mechanischen Eigenschaften neuartiger 2D-Materialien untersucht und insbesondere die Auswirkungen des Vorhandenseins von

Defekten wie Rissen und Kerben auf die mechanischen Reaktionen untersucht. Die Folgen solcher Defekte wurden in Batterieelektrodenmaterialien bei verschiedenen Temperaturen untersucht.

## **Stand der Wissenschaft**

8. LIBs gewinnen zunehmende Aufmerksamkeit, da sie ein wichtiges Element in einer Vielzahl von neuartigen Technologien geworden sind. Eines der wichtigsten Forschungsgebiete in LIBs ist das Wärmemanagement von Batterien, insbesondere für Batterien, die eine große Menge spezifischer Energie liefern, beispielsweise in Elektrofahrzeugen.
9. Die Notwendigkeit von Hochleistungsbatterien mit überlegener Leistungsrate machte es erforderlich, die neuartigen Batteriematerialien zu untersuchen. Gleichzeitig konzentrieren sich viele Forschungen auf die Entwicklung der Methoden, bei denen mehr Wärme aus den LIBs während ihres Betriebs entfernt wird. Die Luftkühlung, Flüssigkeitskühlung und Phasenwechselkühlung sind die wichtigsten Techniken im Wärmemanagement von LIBs. Die Entwicklung dieser Methoden in Kombination mit neuen Materialien zur Wärmeableitung ist ein heißes Thema im Bereich LIBs.
10. Die Einführung von 2D-Materialien hat ein neues Forschungsfeld in der Materialwissenschaft eröffnet. Seit dem ersten Bericht über die Herstellung von einlagigem Graphene aus dem Schüttgraphit haben 2D-Materialien bemerkenswerte Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Die Anwendung von Graphene und grapheneähnlichen Materialien wurde in verschiedenen Bereichen der Elektronik-, Optik- und Energiespeichersysteme intensiv untersucht. 2D-Materialien sind aufgrund ihrer großen Oberfläche, ihrer hohen mechanischen Flexibilität, ihrer schnellen Ionenleitfähigkeit und ihrer hohen Elektronenbeweglichkeit vielversprechende Kandidaten für die Anwendung in LIBs als Elektrodenmaterialien. Daher besteht eine ständig steigende Nachfrage nach Forschung in diesem Bereich.
11. Basierend auf der Struktur von Graphene wurden eine Vielzahl ähnlicher Materialien synthetisiert, um in verschiedenen realen Anwendungen zu konkurrieren. In dieser Hinsicht wurden Materialien wie C<sub>3</sub>N und Phagraphene experimentell hergestellt, um die Mängel von Graphene für spezifische Zwecke zu beheben.

## **Eingesetzte Methoden**

12. Die numerischen Simulationen wurden durchgeführt, um den Effekt der Feststoffpartikelgröße der Elektrode zu untersuchen. In diesem Zusammenhang wurde eine 1D-Lithium-Ionen-Batterie-Zelle nach dem von Newman vorgeschlagenen pseudo-elektrochemischen Modell entwickelt. Das Modell wurde mit einem Wärmemodell gekoppelt, um die Wärmequellen in der Batterie während der elektrochemischen Reaktionen beim Laden / Entladen eines Batteriebetriebs zu simulieren.
13. Partielle Differentialgleichungen des simulierten thermoelektrochemischen Modells wurden mit der Software von COMSOL gelöst. Die Modelle wurden mit den vorherigen experimentellen und numerischen Arbeiten validiert, um die Genauigkeit der Simulationen sicherzustellen.

14. Die elektrochemische Reaktion der Batteriezelle wurde während des Ladens / Entladens durch Anwendung unterschiedlicher Lade- / Entladeraten (C-Rate) simuliert. Gleichzeitig wurde die erzeugte Wärme in der Batterie berechnet, um die Auswirkungen der C-Rate auf die Wärmeentwicklung in der Batteriezelle zu untersuchen.
15. Elektrochemische 1D-Modelle wurden von der Nano- / Mikroskala auf die Makroskala erweitert, um das Wärmemanagement der Batterie in realen Anwendungen zu untersuchen. Dazu wurden PCMs rund um die Batteriepacks als Medium eingesetzt, um die erzeugte Wärme in der Batterie abzuleiten.
16. Die Wärmeleitfähigkeit von PCMs wurde durch die Implementierung von drei Kohlenstoffallotropen (Fulleren, CNT, und Graphene) verstärkt. Sie wurden in verschiedenen Volumenprozenten in einer Paraffinwachsmatrix verwendet, um die Wirkung von Paraffin-Nanokompositen auf das Wärmemanagement von LIBs zu untersuchen.
17. Die mechanischen Eigenschaften von 2D-Materialien wurden anhand der klassischen Molekulardynamik untersucht. Der Open-Source-Code von LAMMPS (Large Scale Atomic / Molecular Massively Parallel Simulator) wurde verwendet, um Molekulardynamik-Simulationen durchzuführen.
18. Die Wechselwirkung zwischen Atomen in 2D-Materialien aus C<sub>3</sub>N und Phagraphene wurde mit dem modifizierten Tersoff-Potentialfeld definiert.
19. Die Zugfestigkeit von 2D-Materialien wurde für die unberührten Nanoblätter sowie für die Nanoblätter mit den Defekten einschließlich Riss und Kerbe mit unterschiedlichen Geometrien geschätzt. Die mechanischen Reaktionen der defekten Nanoblätter wurden auch in einem weiten Temperaturbereich untersucht.

## **Wesentliche Ergebnisse**

20. Die simulierte Batteriezelle zeigte eine sehr gute Übereinstimmung mit einem 1D-Wärmemodell. Es wurde gezeigt, dass in einem weiten Bereich der Entladungskapazität der Batteriezelle ein maximaler Abweichungsfehler von 1,5% vorliegt.
21. Die beiden Hauptteile der erzeugten Wärme in der Batterie, sogenannte reversible und irreversible Wärme, wurde intensiv untersucht. Es wurde gezeigt, dass reversible Wärme bei hohen C-Raten stärker durch die Feststoffpartikelgröße der Elektrode beeinflusst wird. Bei niedrigeren C-Raten gibt es keine signifikante Änderung sowohl der reversiblen als auch der irreversiblen Wärme in der Batteriezelle. Es ist unwahrscheinlich, dass die Zunahme der Elektrodenpartikel die Batteriekapazität in Lade- / Entladezyklen erheblich verringert, insbesondere bei hohen C-Raten.
22. Die Zugabe von Kohlenstoffnanokompositen in unterschiedlichen Volumenanteilen könnte die Wärmeleitfähigkeit von PCM verbessern. Der größte Anstieg wurde für die CNT beobachtet und hatte bei Fulleren die geringste stärkende Wirkung.
23. Simulationen zeigten, dass Kohlenstoffnanokompositen in einem Paraffinwachsmmedium mehr Wärme aus der Batterie ableiten können als nur reines Paraffinwachs.
24. Die Zugfestigkeit von 2D-Nanoblättern aus C<sub>3</sub>N und Phagraphene nimmt in Gegenwart von Nanorissen und Nano-Kerben drastisch ab. Die Zunahme der Risslänge und des Kerbenradius hat eine abschwächende Wirkung auf die Zähigkeit der Nanoschichten. Darüber hinaus hält das Nanosheet bei höheren Temperaturen weniger Spannungen stand, da die interatomaren Bindungen bei extremen Temperaturen schwächer werden.