

Méthodes pseudo-spectrales pour les équations Poisson–Nernst–Planck pour le cas des batteries

Daniel Lemordant^(a) and Stam Nicolis^(b)

^(a)Laboratoire Physico–chimie des Matériaux et des Electrolytes pour l’Energie (PCM2E)

Département de Chimie, Université “François Rabelais” de Tours,
Parc Grandmont, 37200 Tours, France

^(b)CNRS–Institut Denis–Poisson (UMR7013)

Université de Tours, Université d’Orléans
Parc Grandmont, 37200 Tours, France

Tours, Journée Cascimodot, juin 2018

Introduction

La correspondance avec l’équation de Schrödinger en temps imaginaire

L’état stationnaire

L’approche à l’état stationnaire

Conclusions–Perspectives

Outline

Introduction

La correspondance avec l'équation de Schrödinger en temps imaginaire

L'état stationnaire

L'approche à l'état stationnaire

Conclusions–Perspectives

Introduction

La correspondance avec l'équation de Schrödinger en temps imaginaire

L'état stationnaire

L'approche à l'état stationnaire

Conclusions–Perspectives

Les équations Poisson–Nernst–Planck

Les équations Poisson–Nernst–Planck :

$$\begin{aligned}\frac{\partial \rho_{\pm}(x, t)}{\partial t} &= D_{\pm} \frac{\partial^2 \rho_{\pm}(x, t)}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\omega_{\pm} \rho_{\pm}(x, t) \frac{\partial \phi(x, t)}{\partial x} \right) \\ &\equiv -\frac{\partial}{\partial x} \mathcal{J}_{\pm}(x, t)\end{aligned}$$

$$-\frac{\partial^2 \phi(x, t)}{\partial x^2} = \frac{\rho_+(x, t) + \rho_-(x, t)}{\varepsilon_0 \varepsilon_r}$$

Introduction

La correspondance avec l'équation de Schrödinger en temps imaginaire

L'état stationnaire

L'approche à l'état stationnaire

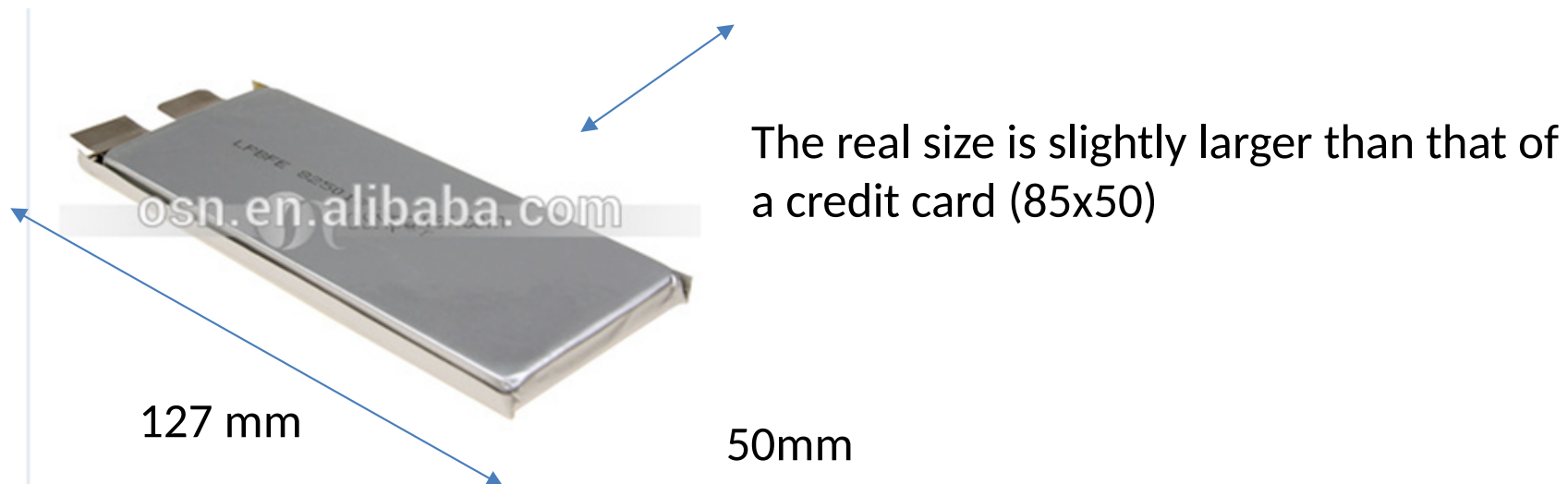
Conclusions–Perspectives

Description of the system

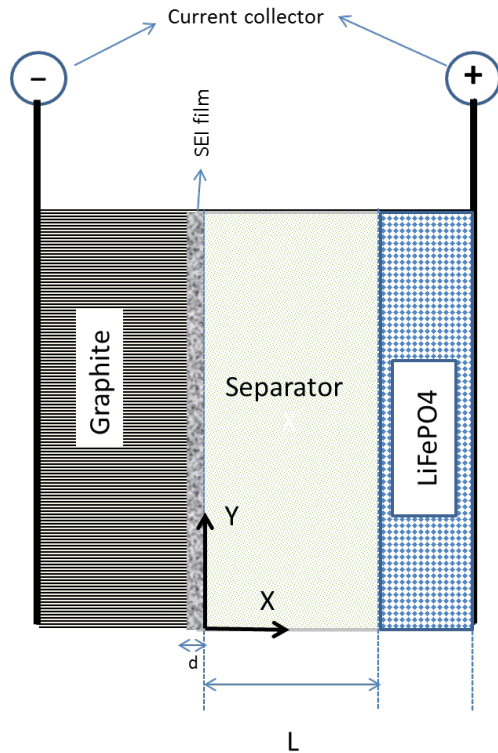
Computational study of mass transport across a Li-ion cell (Hi-C project), WP5

The aim of this work is to determine the repartition of the electrical potential and ions concentration in a working battery cell. When this repartition is known, all gradients are determined (potential and charges) and the electrical field as well as the charge fluxes can be easily deduced.

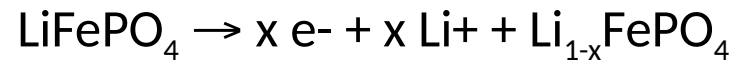
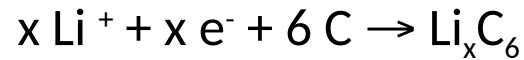
To test the PS method, a simplified but realistic system will be used. This model system is derived from a commercial battery system sold by a Chinese provider (Alibaba.com). The battery is a 3.3Ah Li-ion prismatic pouch cell as shown in Fig. 1



Schematic cell



Chemistry is graphite for the negative electrode and LiFePO₄ for the positive. When charging the reaction are:



The main advantage of “pouch” cells (like in phones) is that it is a one dimensional geometry.

Cell characteristics

Parameter	value	unit
Capacity:	3,3	Ah
Voltage	3,2	V
Size	127x50	mm ²
Separator thickness	25	micron
Internal resistance	0,003	ohm
Current		
charge 0,3C (recommended)	1	A
discharge max (30C continuous)	100	A

Discharge at 30C means that the full capacity could be discharged in 1/30 h, i.e. 2 minutes.

Important remarks:

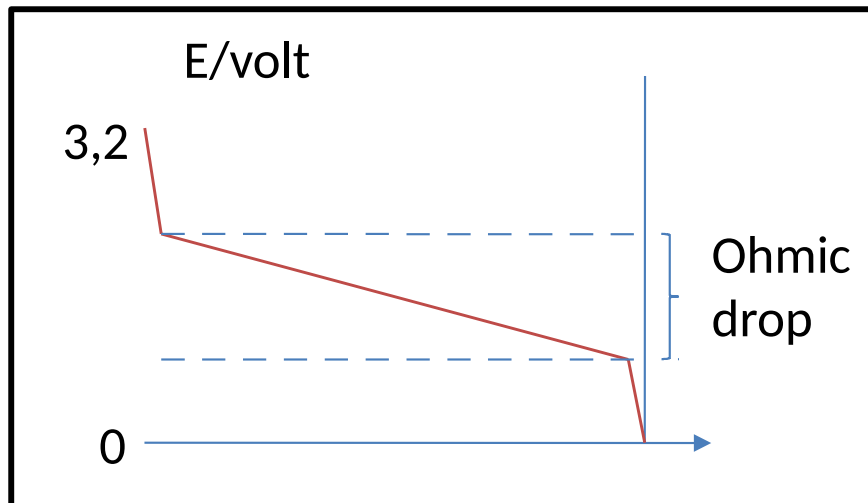
- taking into account the very low internal resistance (3 mΩ, the current density will be essentially dependent on the external resistance and hence may be externally controlled.
- Taking into account of the nature of the electrode, the cell voltage is considered to remain constant (3.2V) during the discharge excepted at the very beginning and end of the discharge.

Electrolyte characteristics

Electrolyte		
Concentration	1.00	mol. L ⁻¹
D ₊	2,20E-10	m ² /s
D ₋	3,40E-10	m ² /s
t (Li ⁺)	0.39	
Conductivity	13.1	mS.cm ⁻¹

The electrolyte contained in the separator is a liquid mainly composed of a mixture of alkylcarbonates and a lithium salt (LiPF₆).

The transport number for Li⁺ is 0.39 which is the fraction of current transported by the Li⁺ ions.



Voltage profile across the cell the ohmic voltage drop across the electrolyte is dependent on the applied current:

$$V^o = R I$$

Main assumptions

The following assumptions are used in this work. These assumptions are realistic even for commercial cells at low (0.3C) as well as high rates (30C):

1. A stable interface is formed at the anode during the formation cycles.
2. The electrode thicknesses remain constant.
3. The separator is filled with a liquid electrolyte and no hindered diffusion is expected.
4. The electrolyte is treated as a binary solvent mixture (EC/DMC type) with constant properties: no consumption of electrolyte is expected.
5. No parasitic electrochemical reactions occur in the cell.
6. LiPF_6 is considered as a fully dissociated salt.
7. The cell remains isothermal.

Contraintes et conditions aux limites

Conservation des courants et conditions aux limites Robin

$$\begin{aligned} -\mathcal{J}_{\pm}(x, t) &= D_{\pm} \frac{\partial \rho_{\pm}}{\partial x} + \omega_{\pm} \rho_{\pm}(x, t) \frac{\partial \phi(x, t)}{\partial x} \\ \mathcal{J}_{\pm}(0, t) &= A_{\pm} = \mathcal{J}_{\pm}(L, t) \end{aligned}$$

Les équations de réaction–diffusion sont couplées, car chaque densité interagit avec le même champ électrique, qu'elle affecte, à travers l'équation de Poisson.

Introduction

La correspondance avec l'équation de Schrödinger en temps imaginaire

L'état stationnaire

L'approche à l'état stationnaire

Conclusions–Perspectives

La solution de la contrainte de Poisson

$$\phi(x, t) = V_0 \frac{x}{L} + \int_0^L du G(u - x) \left(\frac{\rho_+(u, t) + \rho_-(u, t)}{\epsilon_0 \epsilon_r} \right) \quad (1)$$

où $G(u - x)$ est la fonction de Green

$$-\frac{d^2}{dx^2} G(x) = \delta(x) \quad (2)$$

notamment $G(x) = -|x|/2$.

Introduction

La correspondance avec l'équation de Schrödinger en temps imaginaire

L'état stationnaire

L'approche à l'état stationnaire

Conclusions—
Perspectives

Electroneutralité ponctuelle

Dans l'approximation de l'électroneutralité *ponctuelle*

$$\rho_+(u, t) + \rho_-(u, t) = 0$$

les équations se découplent. Mais elles restent non-triviales.

Introduction

La correspondance avec l'équation de Schrödinger en temps imaginaire

L'état stationnaire

L'approche à l'état stationnaire

Conclusions–
Perspectives

Le problème aux valeurs propres

$$\frac{\partial \rho_+}{\partial t} = D_+ \frac{\partial^2 \rho_+}{\partial x^2} + \omega_+ \frac{V_0}{L} \frac{\partial \rho_+}{\partial x} \quad (3)$$

avec comme conditions aux limites

$$\begin{aligned} -\mathcal{J}_+(0, t) &\equiv D_+ \frac{\partial \rho_+}{\partial x}(0, t) + \omega_+ \frac{V_0}{L} \rho_+(0, t) = A_+ \\ -\mathcal{J}_+(L, t) &\equiv D_+ \frac{\partial \rho_+}{\partial x}(L, t) + \omega_+ \frac{V_0}{L} \rho_+(L, t) = A_+ \end{aligned} \quad (4)$$

Introduction

La correspondance avec l'équation de Schrödinger en temps imaginaire

L'état stationnaire

L'approche à l'état stationnaire

Conclusions– Perspectives

L'équation de Schrödinger en temps imaginaire

$$\rho_+(x, t) \equiv e^{-f_+(x)} \psi_+(x, t) \quad (5)$$

Choisir $f_+(x)$ afin de remplacer le terme, proportionnel à $\rho'_+(x, t)$ (ou ψ'_+) par un terme proportionnel à $\rho_+(x, t)$ (ou ψ_+) :

$$f_+(x) = \omega_+ \frac{V_0}{2D_+ L} x \quad (6)$$

ce qui incite à introduire la longueur ℓ_+ , définie comme

$$\ell_+ \equiv \frac{2D_+}{\omega_+ V_0} L \quad (7)$$

Introduction

La correspondance avec l'équation de Schrödinger en temps imaginaire

L'état stationnaire

L'approche à l'état stationnaire

Conclusions— Perspectives

L'équation de Schrödinger en temps imaginaire

$$\frac{\partial \psi_+}{\partial t} = D_+ \frac{\partial^2 \psi_+}{\partial x^2} - \frac{\omega_+^2 V_0^2}{4D_+ L^2} \psi_+ \equiv D_+ \left(\frac{\partial^2 \psi_+}{\partial x^2} - \frac{1}{\ell_+^2} \psi_+ \right) \quad (8)$$

avec pour conditions aux limites

$$\begin{aligned} \psi'_+(0, t) + \frac{\psi_+(0, t)}{\ell_+} &= -\frac{A_+}{D_+} \\ \psi'_+(L, t) + \frac{\psi_+(L, t)}{\ell_+} &= -e^{L/\ell_+} \frac{A_+}{D_+} \end{aligned} \quad (9)$$

et condition initiale $\psi_+(x, 0) = e^{f_+(x)} u(x)$. (On va choisir les unités désormais pour que $A_+/D_+ = -1$.)

Introduction

La correspondance avec l'équation de Schrödinger en temps imaginaire

L'état stationnaire

L'approche à l'état stationnaire

Conclusions– Perspectives

Homogénéisation des conditions aux limites

On voudrait passer à des conditions aux limites homogènes. A cette fin, on pose

$$\psi_+(x, t) \equiv \Psi_+(x, t) + c_1 x + c_2 \quad (10)$$

et l'on choisit les constantes c_1 et c_2 telles que

$$\begin{aligned} \Psi'_+(0, t) + \frac{\Psi_+(0, t)}{\ell_+} &= 0 \\ \Psi'_+(L, t) + \frac{\Psi_+(L, t)}{\ell_+} &= 0 \end{aligned} \quad (11)$$

et l'équation à résoudre devient

L'équation à résoudre

$$\begin{aligned}\frac{\partial \Psi_+}{\partial t} &= D_+ \frac{\partial^2 \Psi_+}{\partial x^2} - \frac{\omega_+^2 V_0^2}{4D_+ L^2} \Psi_+ + \underbrace{\frac{\omega_+^2 V_0^2}{4D_+ L^2} (c_1 x + c_2)}_{h(x)} \Leftrightarrow \\ \frac{\partial \Psi_+}{\partial t} &= D_+ \left(\frac{\partial^2 \Psi_+}{\partial x^2} - \frac{\Psi_+(x, t)}{\ell_+^2} + \frac{1}{\ell_+^2} (c_1 x + c_2) \right)\end{aligned}\quad (12)$$

Introduction

La correspondance avec l'équation de Schrödinger en temps imaginaire

L'état stationnaire

L'approche à l'état stationnaire

Conclusions– Perspectives

Le problème aux valeurs propres

$$\begin{aligned}\Psi_+(x, t) &= \sum_{n=0}^{\infty} a_n(t) \phi_n(x) \\ h(x) &= \sum_{n=0}^{\infty} b_n \phi_n(x)\end{aligned}\tag{13}$$

Les fonctions propres, $\phi_n(x)$, de $-d^2/dx^2$,

$$-\frac{d^2}{dx^2} \phi_n = \lambda_n \phi_n(x) \Leftrightarrow \phi_n(x) = A_n \cos \lambda_n^{1/2} x + B_n \sin \lambda_n^{1/2} x\tag{14}$$

dans l'intervalle, $[0, L]$, qui satisfont (11) :

$$\phi_n'(0) + \frac{\phi_n(0)}{\ell_+} = 0 = \phi_n'(L) + \frac{\phi_n(L)}{\ell_+}\tag{15}$$

Introduction

La correspondance avec l'équation de Schrödinger en temps imaginaire

L'état stationnaire

L'approche à l'état stationnaire

Conclusions– Perspectives

Valeurs propres et fonctions propres

$$\lambda_n^{1/2} L = n\pi$$

et

$$\phi_n(x) = \left(\cos \frac{n\pi}{L} x - \frac{L}{n\pi \ell_+} \sin \frac{n\pi}{L} x \right) \equiv \frac{\cos \left(\frac{n\pi}{L} x + \theta_n \right)}{\cos \theta_n} \quad (16)$$

pour $n \neq 0$ et par $\phi_0(x) = 1/\sqrt{L}$, pour $n = 0$, avec $\tan \theta_n \equiv L/(n\pi \ell_+)$, pour $n > 0$.

Introduction

La correspondance avec l'équation de Schrödinger en temps imaginaire

L'état stationnaire

L'approche à l'état stationnaire

Conclusions—Perspectives

La solution

$$\rho_+(x, t) = e^{-f_+(x)} (\Psi_+(x, t) + c_1 x + c_2) \quad (17)$$

avec

$$\begin{aligned} \Psi_+(x, t) &= \sum_{n=1}^{\infty} (b_n t + a_n(0)) e^{-D+\lambda_n t} \phi_n(x) = \\ &\sqrt{\frac{2}{L}} \sum_{n=1}^{\infty} [(b_n t + a_n(0)) e^{-D+\lambda_n t} \cos \theta_n] \cos \frac{n\pi}{L} x - \\ &\quad \sqrt{\frac{2}{L}} \sum_{n=1}^{\infty} [(b_n t + a_n(0)) e^{-D+\lambda_n t} \sin \theta_n] \sin \frac{n\pi}{L} x \end{aligned} \quad (18)$$

Introduction

La correspondance avec l'équation de Schrödinger en temps imaginaire

L'état stationnaire

L'approche à l'état stationnaire

Conclusions— Perspectives

L'état stationnaire

$$\rho_+^\infty(x) = e^{-x/\ell_+} (c_1 x + c_2) \quad (19)$$

Introduction

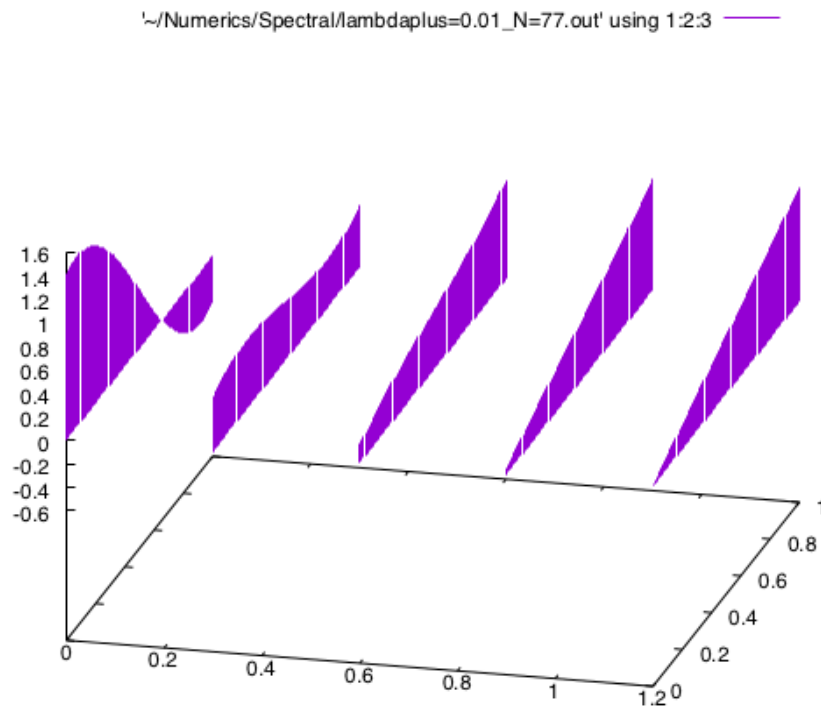
La correspondance avec l'équation de Schrödinger en temps imaginaire

L'état stationnaire

L'approche à l'état stationnaire

Conclusions—
Perspectives

L'approche à l'état stationnaire



Introduction

La correspondance avec l'équation de Schrödinger en temps imaginaire

L'état stationnaire

L'approche à l'état stationnaire

Conclusions— Perspectives

Conclusions–Perspectives

- ▶ On peut résoudre le système de Nernst–Planck par des méthodes pseudo–spectrales avec un coût informatique très faible. Ceci permet d'étudier des temps longs.
- ▶ Prochaine étape : aller outre l'approximation de l'électroneutralité ponctuelle et ne retenir que l'électroneutralité globale, afin d'étudier la formation des couches près des électrodes et les fluctuations du champ électrique.

Introduction

La correspondance avec l'équation de Schrödinger en temps imaginaire

L'état stationnaire

L'approche à l'état stationnaire

Conclusions–Perspectives