

Grenzflächenschwingungen in Flüssigmetallbatterien, angeregt durch lokale magnetische Felder

Interface deflections induced by local magnetic fields in a liquid metal battery model

Christian Resagk, Andreas Wiederhold, Christian Cierpka

Institut für Thermodynamik und Fluidmechanik, Technische Universität Ilmenau
Am Helmholtzring 1, 98693 Ilmenau

Flüssigmetallbatterie, Grenzflächeninstabilitäten, magnetische Anregung
Liquid metal battery, interface instabilities, local magnetic fields

Zusammenfassung

In einem stark vereinfachten Modell einer Flüssigmetallbatterie werden Grenzflächeninstabilitäten zwischen Fluiden mit unterschiedlicher Dichte und elektrischer Leitfähigkeit untersucht. Die Anregung der Grenzflächenbewegung erfolgt durch ein lokales rotierendes Magnetfeld. Mittels Lasertriangulation werden Amplituden und Spektren der Grenzflächenbewegung für verschiedenen Randbedingungen gemessen und diskutiert.

Einleitung

Mit dem wachsenden Anteil der erneuerbaren Energien am weltweiten Energiemix steigt auch der Bedarf an Speichertechnologien. Eine aussichtsreiche Speichertechnologie ist die Flüssigmetallbatterie (engl.: Liquid Metal Battery, LMB) (Abb. 1) aufgrund ihrer Standortunabhängigkeit und der niedrigen Kosten (Bradwell et al. 2012).

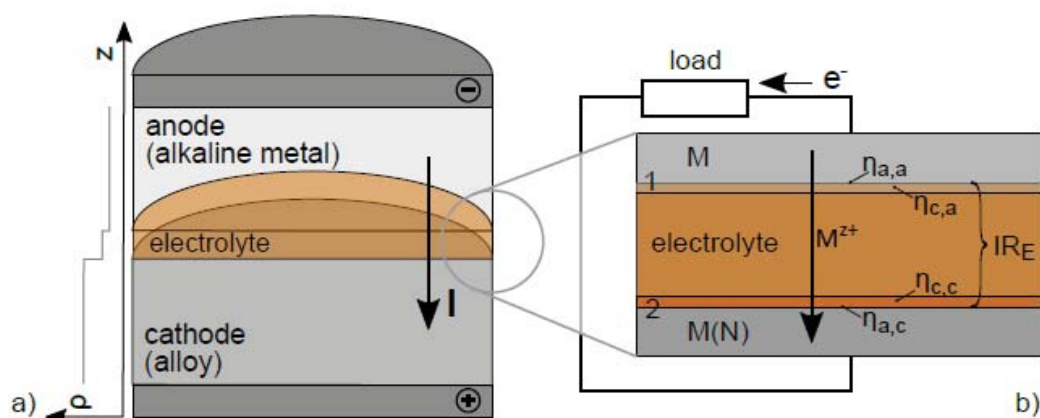


Abb. 1: Prinzipieller Aufbau einer isothermen Flüssigmetallbatterie nach der Ladung (a) und Entladungsprozess (b) aus Weier et al. 2017.

Konventionelle Flüssigmetallbatterien bestehen während des Betriebs aus drei flüssigen Phasen: einem leichten Metall als oberste Phase (Anode), einem schweren Metall als unterste Phase (Kathode) sowie einer dazwischen liegenden Salzschnmelze, der Elektrolytschicht. Die letztgenannte Phase trennt die beiden Metalle voneinander und ist nur wenige Millimeter dick. Aufgrund der zunehmenden Dichte von Kathode zu Anode ist das Mehrphasensystem stabil geschichtet (Weier et al. 2017).

Eine Flüssigmetallbatterie hat gegenüber anderen Energiespeichern zahlreiche Vorteile. Im Vordergrund stehen der einfache Aufbau der Zelle, ihre gute Skalierbarkeit und die Unabhängigkeit vom Aufstellungsort. Die Lebensdauer einer Flüssigmetallzelle ist potenziell höher als bei konventionellen chemischen Energiespeichern, da keine Degradation auftritt. Ein weiterer Vorteil ist die durch die flüssigen Phasen mögliche gute Kinetik mit kurzen Ansprechzeiten und hohen Stromdichten. Demgegenüber stehen einige Nachteile wie eine geringe Zellspannung, welche einen negativen Einfluss auf den Wirkungsgrad hat und die sehr hohen, korrosiven Arbeitstemperaturen. Der mobile Einsatz ist durch geringe Energiedichten weniger wirtschaftlich, wobei dieser ohnehin nur bei Einbringen einer zusätzlichen Membran möglich wäre. Im Fall des flüssigen Dreiphasensystems treten zudem strömungsmechanische Instabilitäten auf, welche die Integrität der Elektrolytschicht beeinträchtigen können. Ein Durchbrechen der Schicht würde zum einem Kurzschluss und einem anschließenden Ausfall der Batterie führen. Die relevantesten Instabilitäten sind Metal Pad Instability, Tayler Instability, Thermische Konvektion und magnetfeldinduzierte Instabilitäten (Kelley et al. 2018), welche Gegenstand der Untersuchungen dieses Beitrages sind.

Modellzelle

Die Wechselwirkung zwischen einer zufälligen Grenzflächenauslenkung, einem Stromfluss durch die Grenzfläche und einem äußeren Magnetfeld kann sehr gut mit der Metal Pad Instabilität beschrieben werden und ist ausführlich in der Literatur bei der Aluminium-Reduktionzelle untersucht worden (Pedchenko et al. 2009, Resagk et al. 2006).

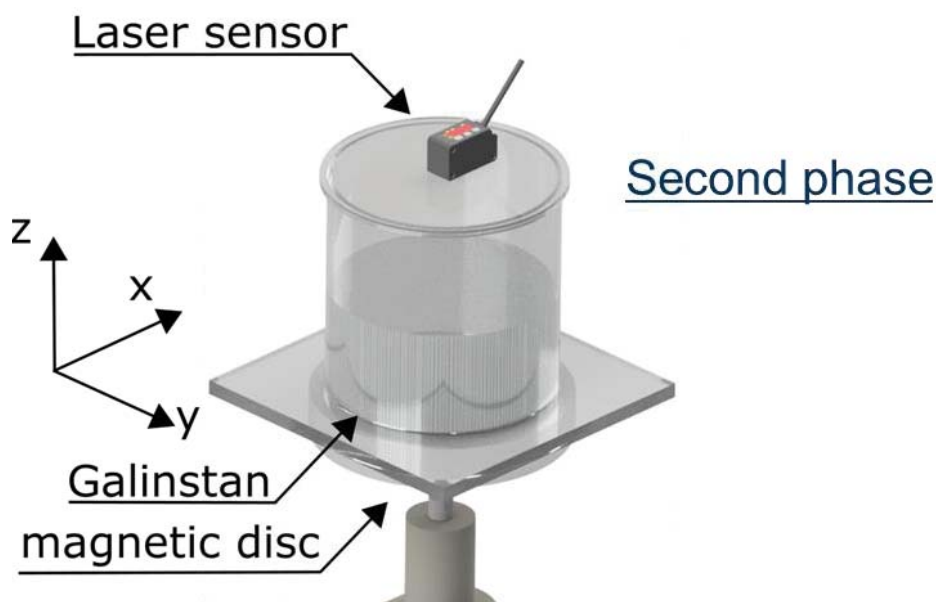


Abb. 2: Modellzelle mit rotierendem Magnet, gefüllt mit Flüssigmetall (Galinstan) und Silikonöl als 2. Phase. Der Laser-Triangulationssensor befindet sich auf dem Deckel der Zelle. Durchmesser und Höhe der Zelle betragen 144 mm.

Die für die Grenzflächenuntersuchungen verwendete Modellzelle besteht aus einem Plexiglas-Zylinder, welcher am Boden mit Galinstan, einer bei Raumtemperatur flüssigen Metalllegierung aus Gallium, Indium und Zinn, gefüllt ist. Die Dichte von Galinstan beträgt $6,44 \text{ g/cm}^3$. Über dem Flüssigmetall befindet sich eine freie Oberfläche (Luft) oder eine zweite Flüssigkeit mit geringerer Dichte (Silikonöl, Dichte: $0,8 \text{ g/cm}^3$).

Die geplanten Versuche mit einer 3. Fluidschicht zwischen Galinstan und Silikonöl mit der inerten Flüssigkeit 3M Novec 7500 (Dichte: $1,6 \text{ g/cm}^3$) konnten nicht realisiert werden, da sich diese Schicht mit der Zeit mit dem Silikonöl vermischt bzw. es unterwanderte und so der Abstandssensor keine reproduzierbare Messwerte lieferte.

Magnetsystem

Die Anregung von Oberflächen- und Grenzschichtbewegungen erfolgt mit einer rotierenden Scheibe unter der Modellzelle. Auf dieser Scheibe mit einem Durchmesser von 170 mm ist außen ein Permanent-Magnet mit einer magnetischen Flussstärke von 0,16 T montiert. Die Scheibe rotiert mit einer Kreisfrequenz von 0 – 19 Hz.

Laser-Triangulations-Sensor

Um die Oberfläche des Flüssigmetalls bzw. die Grenzfläche zwischen Flüssigmetall und Silikonöl zu vermessen, wird ein Laserabstandssensor verwendet, der nach dem Prinzip der Triangulation arbeitet (Fa. WayCon, LAR-70-5V, Abb. 3). Die Wiederholgenauigkeit beträgt $70 \text{ }\mu\text{m}$ und die zeitliche Auflösung 1,5 ms.



Abb. 3: Laserabstandssensor zur Messung der Grenzflächenauslenkung.

Mit Abstandssensor lassen sich berührungslos die Amplituden der Grenzflächenauslenkung sowie deren Frequenzen messen. Für den Einsatz in Flüssigkeiten musste der Sensor neu kalibriert werden.

Ergebnisse

Zunächst wurden die Untersuchungen nur mit dem Flüssigmetall und einer freien Oberfläche durchgeführt. Die Dicke der Galinstan-Schicht beträgt hier 40 mm. In Abbildung 4 zeigen die periodischen Oberflächenauslenkungen zwei Resonanzfälle bei Anregungsfrequenzen von 2,0 Hz und 2,5 Hz. Dabei schwingt die erste Mode mit der Anregungsfrequenz und die zweite mit doppelter Anregungsfrequenz.

Die Resonanzfrequenzen hängen von der Dicke der Flüssigmetallschicht ab. Bei Verringerung der Dicke nimmt die Frequenz ab. In Abbildung 4 ist dies in Abhängigkeit vom Aspektverhältnis

Γ (Verhältnis Durchmesser zu Höhe) dargestellt und mit analytischen Berechnungen verglichen. Dazu wurde die Beziehung für die Sloshing Frequency (1) an einer freien Oberfläche verwendet (siehe Horstmann et al. 2018):

$$f^2 = \frac{g k_{mn}}{4\pi^2 R} \tanh\left(k_{mn} \frac{H_{LM}}{R}\right) \left[1 + \frac{\sigma_s k_{mn}^2}{\rho g R^2}\right] \quad (1)$$

wobei ρ die Dichte und σ_s die Oberflächenspannung der Flüssigkeit, g die Schwerebeschleunigung, R der Radius des Zylinders, H_{LM} der Füllstand des Flüssigmetalls sowie die k_{mn} radiale Wellenzahl ist.

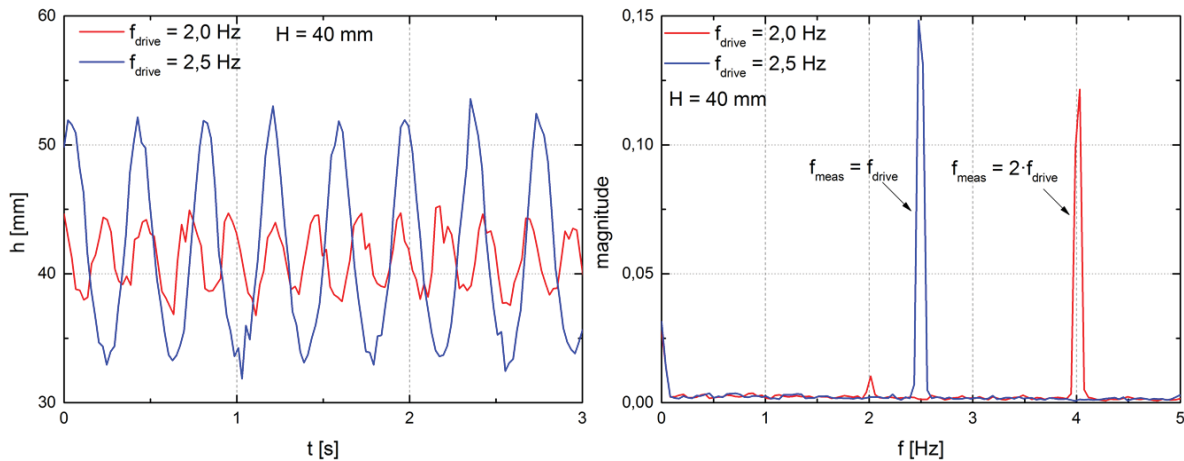


Abb. 4: Oberflächenauslenkung der Flüssigmetall-Schicht durch ein rotierendes Magnetfeld (links) und dazugehöriges Resonanz-Spektrum (rechts) (f_{drive} – Drehfrequenz des rotierenden Magneten, f_{meas} – gemessene Resonanzfrequenz).

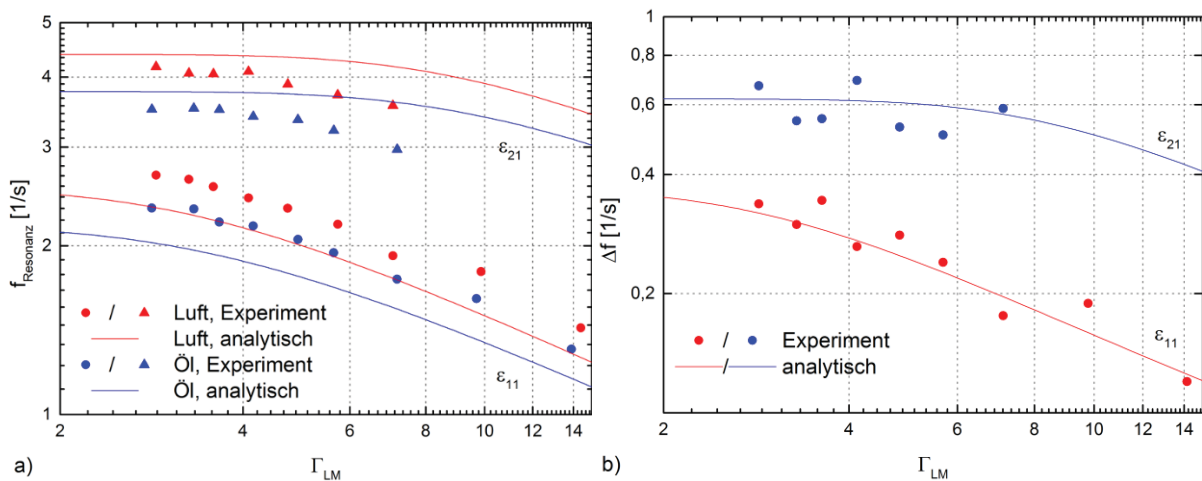


Abb. 5: Abhängigkeit der Resonanz-Frequenz der Oberflächen- und Grenzflächenauslenkungen vom Aspektverhältnis für die erste und zweite Mode für eine freie Oberfläche und für das System Flüssigmetall-Silikonöl (a) sowie die Differenz der Resonanz-Frequenzen bei freier Oberfläche und Grenzschicht zu Silikonöl (b).

In Abbildung 5 sind auch die Resonanz-Frequenzen des Zwei-Fluid-Systems an der Grenzfläche zwischen Flüssigmetall und Silikonöl dargestellt. Die Resonanzfrequenzen werden wie nach dem Schwerewellenmodell folgt berechnet (2) (siehe Horstmann et al. 2018):

$$f^2 = \frac{1}{4\pi^2} \frac{(\rho_2 - \rho_1)g \frac{k_{mn}}{R} + \gamma_{1|2} \left(\frac{k_{mn}}{R}\right)^3}{\rho_1 \coth\left(\frac{k_{mn}}{R} H_1\right) + \rho_2 \coth\left(\frac{k_{mn}}{R} H_2\right)} \quad (2)$$

Anstelle der Oberflächenspannung wird nun die Grenzflächenspannung $\gamma_{1|2}$ verwendet und H_1 und H_2 sind die Füllstände der beiden Fluide in der Zelle. Die Höhe der Ölschicht beträgt auch 40 mm. Hier findet man die gleichen Schwingungsmoden, allerdings mit kleinerer Frequenz.

Mit dem Laser-Abstandssensor können nicht nur die maximale Amplitude und die Resonanzfrequenz der Grenzflächenschwingung bestimmt werden, sondern auch die Grenzflächentopologie. In Abbildung 6 ist die Abhängigkeit der maximalen und minimalen Auslenkung vom Radius der Zelle bei Flüssigmetall mit einer freien Oberfläche und für das System Flüssigmetall-Silikonöl dargestellt. Dafür der Laser-Abstandssensor auf einen festen Punkt im Abstand von 10 mm von der Wand positioniert und die minimale und maximale Auslenkung der um die Zylinderachse rotierenden Mode gemessen.

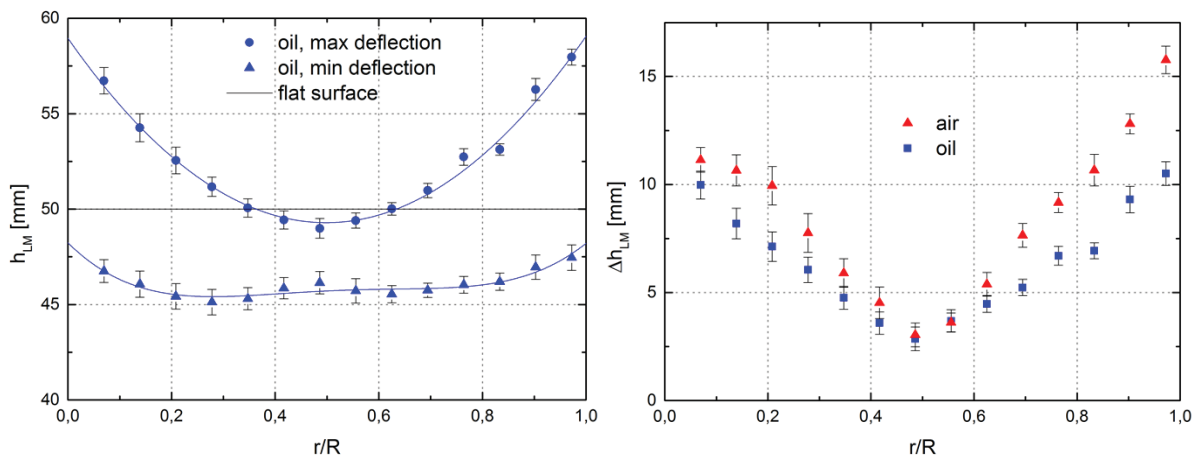


Abb. 6: Grenzflächentopologie für die Systeme Flüssigmetall-Luft und Flüssigmetall-Silikonöl. Links: maximale und minimale Grenzflächenauslenkung für das Zwei-Fluid-System, rechts: Differenz maximal und minimale Auslenkung für Zwei-Fluid-System und freie Oberfläche.

Das rechte Diagramm in Abbildung 6 zeigt die Differenz der Maximal- und Minimalauslenkung für die freie Oberfläche und für das Zwei-Fluid-System. Die Auslenkungen sind für die freie Oberfläche größer, was für eine zusätzliche Dämpfung der Mode durch das Öl spricht.

Die viskosen Dämpfungsraten des Systems für verschiedene Füllstände können bestimmt werden, indem das rotierende Magnetfeld instantan gestoppt und das Abklingen der Mode gemessen wird. Die vertikale schwarze Linie in Abbildung 7a markiert den Zeitpunkt, an dem die Rotation des Magnetfelds bei einer Messung gestoppt wird. Es folgt ein exponentielles Abklingen der Welle. Die Dämpfungsrate kann dem Exponenten des exponentiellen Fits an den Schwingungsmaxima entnommen werden. Abbildung 7b zeigt den Vergleich der experimentell ermittelten Dämpfungsraten mit analytisch gewonnenen Daten aus den Gleichungen (3) und (4) (siehe Ibrahim 2005).

$$\alpha_b = \frac{1}{2R} \sqrt{\frac{\nu\omega_{mn}}{2}} \frac{2k_{mn}R}{\sinh(2k_{mn}H_{LM})} \quad (3)$$

$$\alpha_s = \frac{1}{2R} \sqrt{\frac{\nu\omega_{mn}}{2}} \left\{ \frac{1 + (n/k_{mn}R)^2}{1 - (n/k_{mn}R)^2} - \frac{2k_{mn}H_{LM}}{\sinh(2k_{mn}H_{LM})} \right\} \quad (4)$$

(ν - kinematische Viskosität, ω_{mn} - Resonanz-Kreisfrequenz, n - radiale Modenzahl)

Im MHD-System liegt zusätzlich noch magnetische Dämpfung vor, da das Magnetfeld aufgrund der Verwendung eines Permanentmagneten nicht ausgestellt werden kann. Die interne Dämpfungsrate beträgt $0,49 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ und kann vernachlässigt werden. Die Dissipation an der Grund- und Mantelfläche des Zylinders (α_b, α_s) ist sehr viel höher, weil in den Grenzschichten große Scherraten auftreten. Bei geringen Füllständen überwiegt deutlich der Anteil des Zellbodens, da die Oberfläche über den Boden entlang schert. Demgegenüber ist die mit Flüssigkeit bedeckte Fläche der Seitenwand sehr klein und infolgedessen auch der von der Seitenwand verursachte Dämpfungsanteil. In der hier untersuchten Zelle sind die Dämpfungsraten vom Zellboden und von der Seitenwand gleich groß. Bei größeren Füllständen überwiegt die Dissipation an der Seitenwand. Die in Abbildung 7b zu sehende, durchgezogene schwarze Linie repräsentiert die Summe der Einzeldämpfungsraten. Im Vergleich mit den experimentellen Daten sind große Unterschiede zu konstatieren. Die Differenz lässt sich hauptsächlich mit der zusätzlichen magnetischen Dämpfung erklären. Zudem wirken die große Oberflächenspannung des Galinstans, die raue Seitenwand des Zylinders und vorhandene Oberflächenunreinheiten. Dennoch stimmt der qualitative Verlauf der Messergebnisse für die Mode sehr gut mit den analytischen Daten überein.

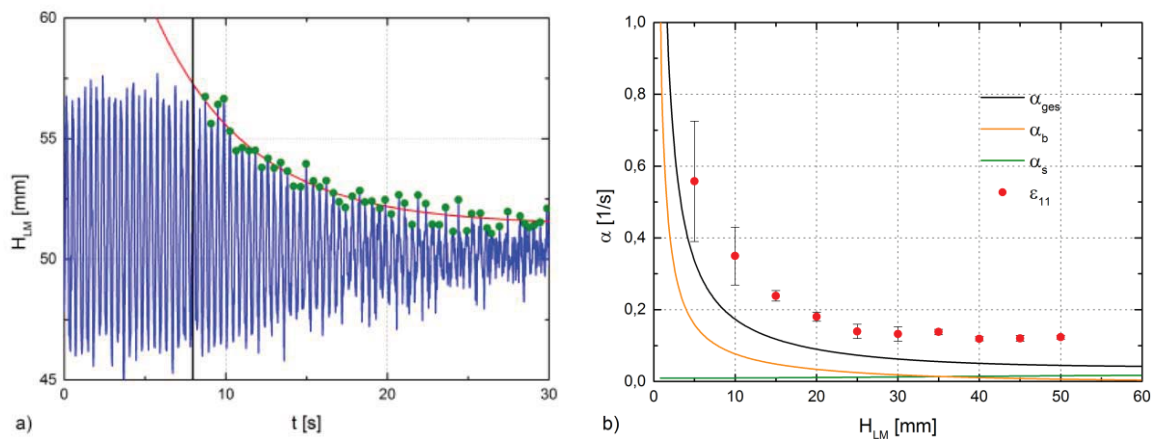


Abb. 7: Zeitlicher Verlauf der Grenzflächenauslenkung (hier an freier Oberfläche) nach dem Abschalten der lokalen magnetischen Anregung (senkrechte Schwarze Linie)(a). Vergleich der experimentell bestimmten Dämpfungsraten mit analytisch berechneten Werten (b).

Zuletzt soll auf Messungen bei einem sehr niedrigen Füllstand von 10 mm ($\Gamma_{LM} = 14,4$) eingegangen werden. Die kurze Distanz der Oberfläche zum Zellboden führt zu besonders großen Dämpfungsraten, die das Entstehen eines Resonanzfalls erschweren bzw. unterdrücken. In Abbildung 8 sind Oberflächenauslenkungen zu sehen, die neben der Mode ε_{11} nicht weiter zugeordnet werden können. Höhere Moden würden der Theorie zufolge bei größeren Anregungsfrequenzen auftreten. In den gezeigten Messungen wird die Anregungsfrequenz jedoch herabgesenkt. Dabei kommt es bei nur sehr geringer Veränderung der Anregungsfrequenz um 0,1 Hz zu wiederholten Ausschlägen im Messsignal. Während einer Rotation der Welle können zwei (Abbildung 8 Mitte), drei (Abbildung 8 unten) oder mehr Maxima auftreten. Die Zuordnung dieser Strukturen steht noch aus und ist gerade im Hinblick auf die Metal Pad Instability von Interesse.

Zusammenfassung

Mittels rotierender Magnetfelder wurde eine Bewegung der Flüssigmetalloberfläche erzeugt, welche der Oberflächenbewegung der Metal Pad Instabilität oder der von mechanisch angelegten, natürlichen Schwerewellen gleicht. Durch die Verwendung des optischen Sensors war es auch möglich, verschiedene Moden zu detektieren und die Frequenzen zu messen, mit denen die Moden schwingen. Dabei konnte experimentell bestätigt werden, dass die Frequenzen von der Füllstandshöhe des Flüssigmetalls abhängen.

Weiterhin konnte eine dämpfende Wirkung der zweiten Phase auf die Amplitude der Auslenkung konstatiert werden. Eine qualitative Übereinstimmung mit analytischen Berechnungen zeigte die Messung der viskosen Dämpfungsraten, die entscheidend für die Dauer des Abklingens der Instabilität sind.

Die Messungen sind wichtig für die Forschung an Flüssigmetallbatterien, um einen zuverlässigen und effizienten Betrieb dieser vielversprechenden Technologie zu gewährleisten.

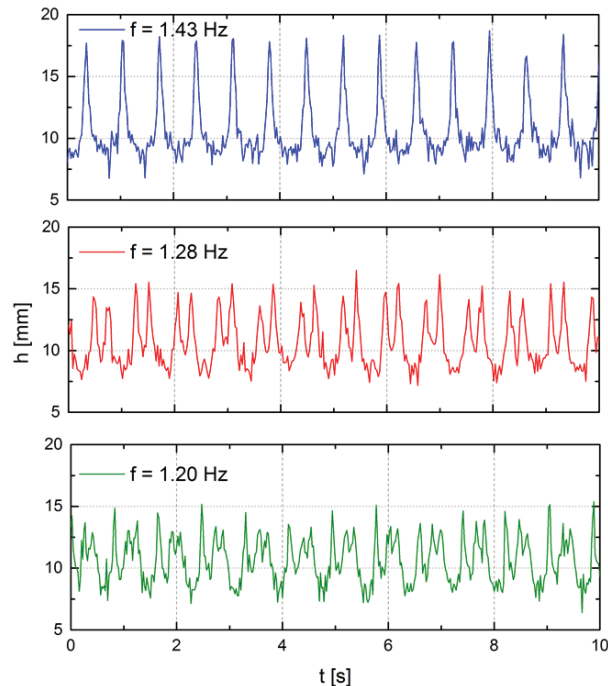


Abb. 8: Oberflächenauslenkungen bei geringen Flüssigmetallschichtdicken (10 mm, $\Gamma_{LM} = 14,4$) und kleinen Anregungsfrequenzen.

Dankesworte

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Graduiertenkollegs "Elektromagnetische Strömungsmessung und Wirbelstromprüfung mittels Lorentzkraft" (GRK 1567).

Literatur

Bradwell, D. J., Kim, H., Sirk, A. H. C., Sadoway, D. R., 2012: "Magnesium-Antimony Liquid Metal Battery for Stationary Energy Storage", *Journal of the American Chemical Society*, 2012, Vol. 134, no. 4, pp. 1895-1897

Horstmann, G. M., Weber, N., Weier, T., 2018: "Coupling and stability of interfacial waves in liquid metal batteries", *Journal of Fluid Mechanics*, Vol. 845, pp. 1-35

Ibrahim, R.A., 2005: "Liquid Sloshing Dynamics – Theory and Application", Cambridge University Press

Pedchenko, A., Molokov, S., Priede, J., Lukyanov, A., Thomas, P. J., 2009: "Experimental model of the interfacial instability in aluminum reduction cells", *Europhysics Letters*, Vol. 88, no. 2, pp. 24001

Resagk, C., Men, S., Ziolkowski, M., Kuilekov, M., Brauer, H., 2006: "Magnetic field tomography on two electrically conducting fluids" *Measurement Science and Technology*, Vol. 17, no. 8, pp. 2136-2140

Kelley, D. H., Weier, T., 2018: "Fluid Mechanics of Liquid Metal Batteries", *Appl. Mech. Rev.*, Vol. 70, no. 2, pp. 020801-020801-23

Weier, T., Bund, A., El-Mofid, Horstmann, G. M., Lalau, C.-C., Landgraf, S., Nitz, M., Starce, M., Stefani, F., Weber, N., 2017: "Liquid metal batteries - materials selection and fluid dynamics", *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, Vol. 228, pp. 012013