13101 ナノ・マイクロ流体モデルに基づく リチウムイオン二次電池の緩和特性解析

Numerical Analysis on Relaxation Characteristics in Lithium Ion Batteries Based on Nano/Micro-Scale Fluids Model

○ 学 西村 太志 (東北大院) 正 川野 聡恭 (東北大・学際センター, JST)

Futoshi NISHIMURA, Tohoku University, Aramaki-Aoba, Aoba-ku, Sendai 980-8578, Japan

Satoyuki KAWANO, Center for Interdisciplinary Research, Tohoku University, JST

Relaxation characteristics of lithium ion batteries are analyzed based on nano/micro multiphase fluids model^{1,2}. The numerical code based on implicit SOR scheme is developed and the numerical solutions of the relaxation characteristics are successfully obtained for various operating conditions. The comparisons between the numerical and experimental results in a commercial battery for PC are made in detail. They are in good agreement from the view point of engineering applications. Consequently, the validity of mathematical model and the numerical scheme can be confirmed. Furthermore, parametric study for the voltage at the end of relaxation is made, and we accumulate the understanding of the important design data to improve the performance.

Key Words : Lithium Ion Battery, Multiphase Fluid Analysis, Electrochemistry, Maxwell's Equation

1. 緒言

新型二次電池の開発において、より高効率な設計手法の確立が切望されている。数学モデルおよび数値解析による新設計法の導入は、その有力な手段として、エレクトロニクス・自動車産業を中心に強く期待されている。

二次電池内部の輸送現象を記述する数学モデルでは、拡散、電気泳動および電気化学反応に依存した流動現象を厳密にモデル化する必要がある。数値解析では、これら因子のカップリングシミュレーションを必要とする。

既報^(1,2)では、電池内部のイオン・分子におけるナノ・マイクロスケールでの複雑な流動ダイナミクスを記述する理論およびその陰的数値解析スキームを開発した。標準充放電試験に関する数値解析結果と実験との対比を行い、それらは非常に良い一致を示した。ここでは、さらなる実用的な解析を目指し、電池休止時に生じるイオンおよび分子の緩和現象を様々な駆動条件に対して安定に解くことに成功した。数値解析および実験との比較検討から、本数値解析の妥当性を示した。パラメトリック解析では、電池設計における重要な知見を多数蓄積した。

2. 主な記号

$c_{i,j}$: 濃度 [mol/m ³]	$D_{i,j}$: 拡散定数 [m ² /s]
$i_{i,j}$: 電流密度 [A/m]	I_c : 電流 [A]
J_j : 電気化学反応によるフラックス [mol/(m ² s)]	
t : 時間 [s]	T : 温度 [K]
x : 1次元座標系 [m]	δ_j : 厚み [m]
$\rho_{i,j}$: 電荷密度 [C/m ³]	$\phi_{i,j}$: 電位 [V]
Φ : 端子間電位 [V]	
添字 a : 負イオン	e : 電子
j : 領域 ($j=1, 2, 3$)	i : 相 ($i=a, e, l, s$)
l : 液相	s : リチウム
1 : 負極	2 : セパレータ
	3 : 正極

3. 理論モデル

市販のリチウムイオン二次電池は、一般に、負極(LiC₆)、セパレータおよび正極(LiCoO₂)で構成される。ここでは、負極端(Boundary1)を原点とした厚み方向の一次元モデル

を考え、その座標系を x とした。数学モデルは既報で提案したナノ・マイクロ流体モデル^(1,2)を用いた。よって、ここでは、詳細に議論しない。

緩和現象は、放電終了後、電池の動作を休止させた際に生じる。ここでは、放電終了時($t=0$ [s])以降、電流 I_c を 0[A] に設定し、緩和時における輸送現象および端子間電圧 Φ を解析した。数値解析法は陰伏型差分法および SOR 法(緩和法)を用い、独自開発のコードを作成した。流体方程式および電場に対する Poisson 式のカップリングに際し、スキームの安定性向上が図られている。

(a) Negative electrode (b) Positive electrode
Figure 1 Concentration distribution $c_{s,j}$ of lithium

4. 結果および考察

設計条件は、市販の二次電池(ThinkPad 用円筒型電池)の実測値を用いた。極およびセパレータの厚さ δ_j の実測値は、 $\delta_1=7.2\times10^{-5}[\text{m}]$ 、 $\delta_2=2.2\times10^{-5}[\text{m}]$ 、 $\delta_3=7.6\times10^{-5}[\text{m}]$ であった。温度は293[K]に設定し、物性値一定とした。ここでは、定電流2.0[A]で Φ が4.2[V]から2.8[V]に低下するまでの標準放電試験が終了した時刻を $t=0[\text{s}]$ とし、それ以降、1800[s]までの緩和特性の数値予測を行った。

Figure 1 にリチウムの濃度分布 $c_{s,j}$ を示す。横軸は一次元座標系 x に設定し、その範囲はFigure 1(a)で負極に相当する $0 \leq x \leq \delta_1$ 、Figure 1(b)で正極に相当する $\delta_1+\delta_2 \leq x \leq \delta_1+\delta_2+\delta_3$ に設定した。縦軸は $c_{s,j}$ に設定した。 $c_{s,j}$ は $t=0, 600, 1200, 1800[\text{s}]$ について示した。Figure 1(a)(b)に示すように、時間が経過するにつれ、 $c_{s,j}$ の空間変化が小さくなった。このことは、拡散による影響が電気化学反応による影響よりも大きいことを示している。時間が経過するにつれ、 $c_{s,j}$ の時間変化 $|\Delta c_{s,j}/\Delta t|$ も小さくなった。この結果はFickの法則に基づいている。

緩和試験に関する数値解析結果および実験結果との対比をFigure 2に示す。横軸を時間 $t[\text{s}]$ 、縦軸を端子間電圧 $\Phi[\text{V}]$ に設定した。Figure 2に示すように、時間が経過するとともに、電圧の予測値 Φ は増加し、その後、一定値に漸近した。これらの結果は、Figure 1に示した $c_{s,j}$ の時空間変化に対応している。実験との比較では、緩和初期における電圧の予測値は実験に比べ小さかったものの、数値解析結果は実験値を定性的にも定量的にもよく一致しており、実験値との最大誤差は10.7[%]であった。

本数値計算では、イオンの濃度 $c_{i,j}$ 、電荷密度 $\rho_{i,j}$ 、電場 $\phi_{i,j}$ 、電流 $i_{i,j}$ および反応によるフラックス J_j における時空間分布も解析した。これらの結果を詳細に検討することで、リチウムイオン二次電池内の緩和現象は、Figure 1に示した $c_{s,j}$ の分布に大きく依存することがわかった。ここでは、リチウムの拡散定数 $D_{s,j}$ が緩和現象に及ぼす影響を詳細に検討した。Figure 3に、 $D_{s,j}$ の緩和終了時における電圧予測値 Φ への影響を示す。横軸は $D_{s,j}$ とし、その範囲は $1.0\times10^{-17}[\text{m}^2/\text{s}]$

Figure 2 Relaxation Curve

Figure 3 Effect of diffusion coefficient $D_{s,j}$ of lithium on voltage Φ at the end of relaxation

$\leq D_{s,j} \leq 1.0\times10^{-8}[\text{m}^2/\text{s}]$ とした。縦軸は Φ に設定した。Figure 3に示すように、 $1\times10^{-14}[\text{m}^2/\text{s}] \leq D_{s,j} \leq 1\times10^{-11}[\text{m}^2/\text{s}]$ の範囲で、 $D_{s,j}$ の Φ への影響は非常に大きくなり、 Φ は $D_{s,j}=3.0\times10^{-13}[\text{m}^2/\text{s}]$ 近傍で最大値を持った。 $3.0\times10^{-13}[\text{m}^2/\text{s}] \leq D_{s,j} \leq 1.0\times10^{-11}[\text{m}^2/\text{s}]$ の範囲では、放電時に生じた $c_{s,j}$ の空間変化が緩和中に非常に小さくなった。一方、 $1.0\times10^{-14}[\text{m}^2/\text{s}] \leq D_{s,j} \leq 3.0\times10^{-13}[\text{m}^2/\text{s}]$ の範囲では、放電中に生じた $c_{s,j}$ の空間変化が緩和時間内に十分小さくならなかった。 $D_{s,j} \leq 1.0\times10^{-14}[\text{m}^2/\text{s}]$ の範囲で、 $D_{s,j}$ が小さくなるにつれ、 Φ は一定値に漸近した。このことは、拡散項が無視できるほど小さくなり、放電中に生じた $c_{s,j}$ の空間変化がほとんど緩和していないことを示している。 $D_{s,j} \geq 1.0\times10^{-11}[\text{m}^2/\text{s}]$ の範囲で、 $D_{s,j}$ が大きくなるにつれ、 Φ は一定値に漸近した。このことは、拡散項が非常に大きくなり、放電中、 $c_{s,j}$ の空間変化がほぼ0[mol/m³s]であったことを示している。

5. 結言

リチウムイオン二次電池の緩和特性に関する実験および数値解析の比較検討を行い、それらは良い一致を示した。リチウムの拡散定数 $D_{s,j}$ の緩和終了時における電圧 Φ への影響を詳細に検討した結果、電池設計における重要な知見を多数蓄積した。以上のことから、ナノ・マイクロ流体モデルおよびその数値解析手法の工業的有用性が確認できた。

参考文献

- (1) 西村, 他 2 名, リチウムイオン二次電池の放電特性に関する数値解析(多相流体モデルおよび実験), 日本機械学会 2002 年度年次講演論文集, 2002, pp. 111–112.
- (2) 西村, 他 2 名, ナノ・マイクロ流体モデルに基づくリチウムイオン二次電池の充電特性解析, 日本機械学会東北支部第 39 期秋季講演会講演論文集, 2003, pp. 247–248.

本研究を行うにあたり、松下電器産業(株)電池研究所の協力を得た。ここに付記し、謝意を表する。