

2次電池CADシステム概要

アドバンスソフト株式会社

1



主な電池解析ソフトウェア

Dualfoil (California Univ. J. Newman)

Simplorer (アンシス・ジャパン)

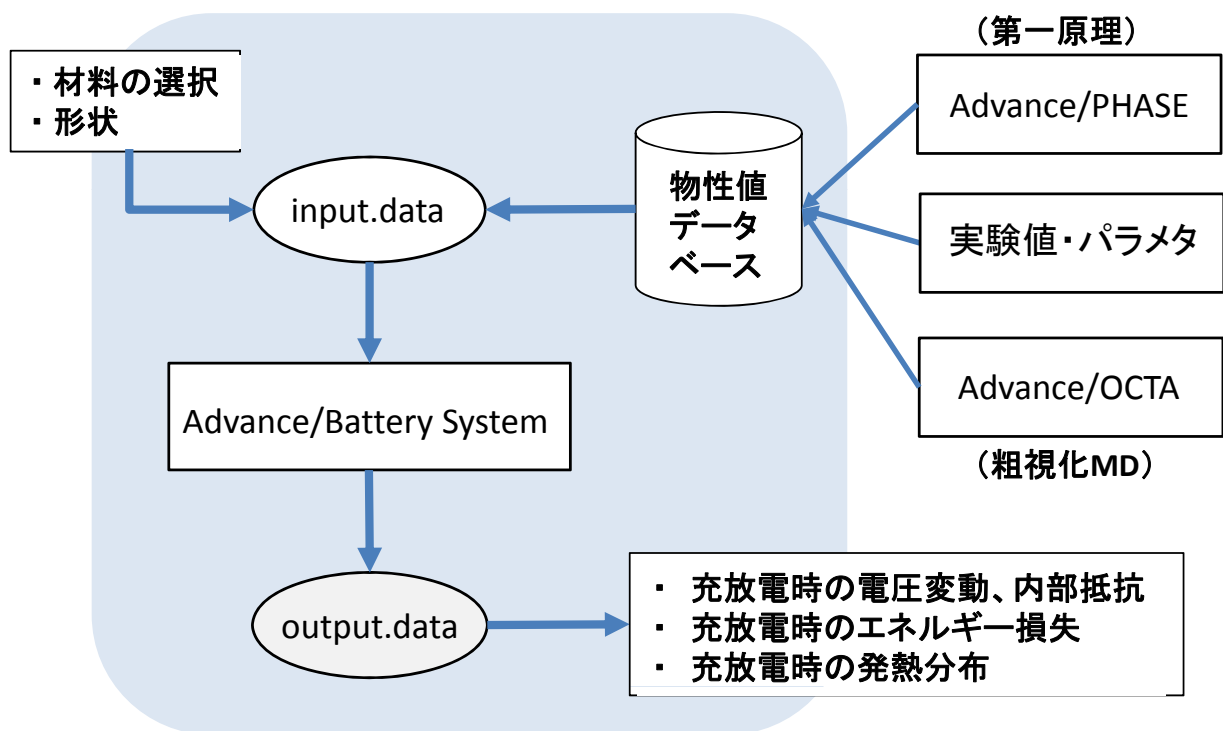
Battery Design Studio (BD LLC, CDアダプコ)

ComSol (comsol. Inc)

Advance/BatteryDesignSystem (アドバンスソフト)

- ・リチウム電池に特化
- ・キーとなる物性定数の第一原理計算

2



計算法 概要

負極	電解層 溶液＋セパレータ			正極
①	②	③	④	⑤

1. 起電力の計算

各時間での電池の開放電圧：第一原理計算

2. 内部抵抗の計算

電流（密度）を独立変数として、①～⑤における電圧降下を求める

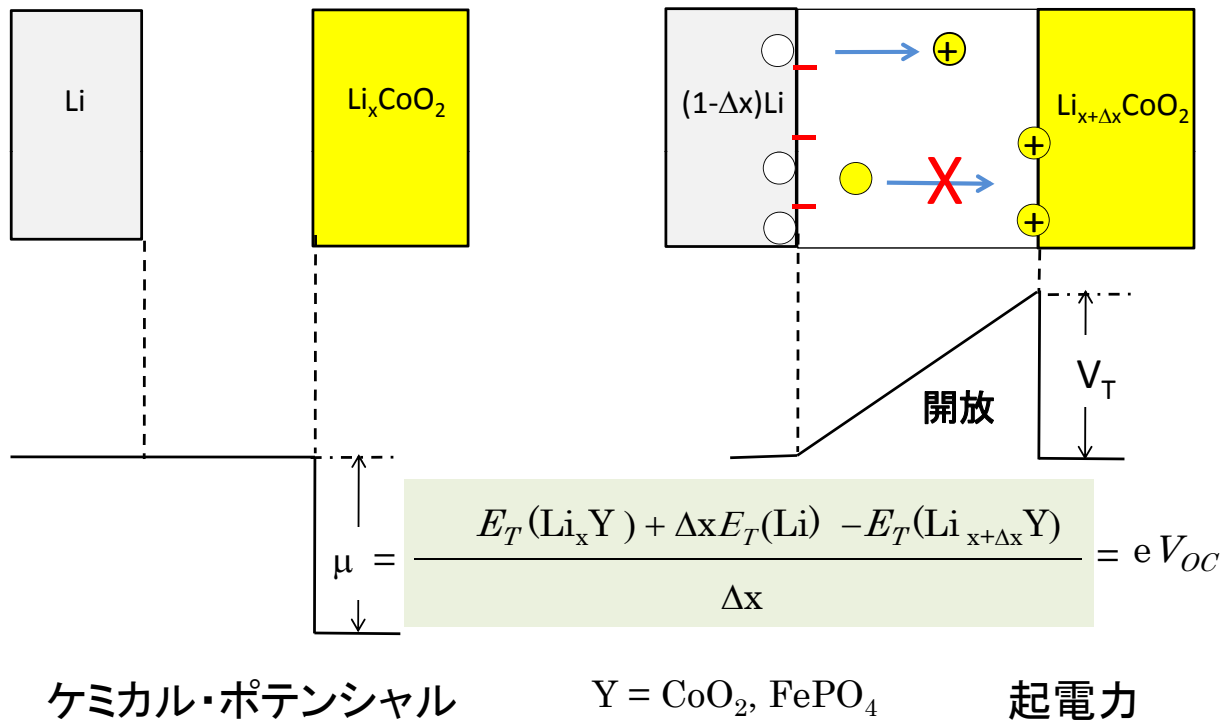
電極の物性定数：第一原理計算

電解層の物性定数：実験値、パラメタ

3. 発熱分布の計算

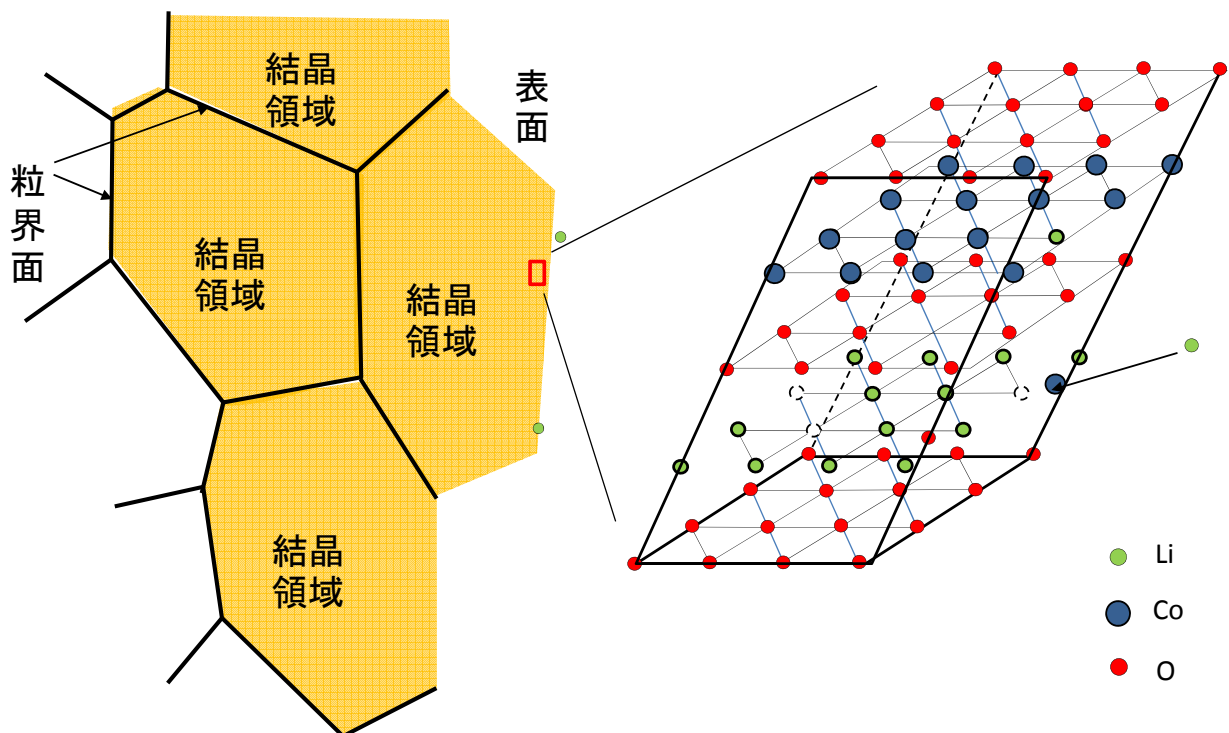
熱特性に関する物性定数：実験値、パラメタ

起電力



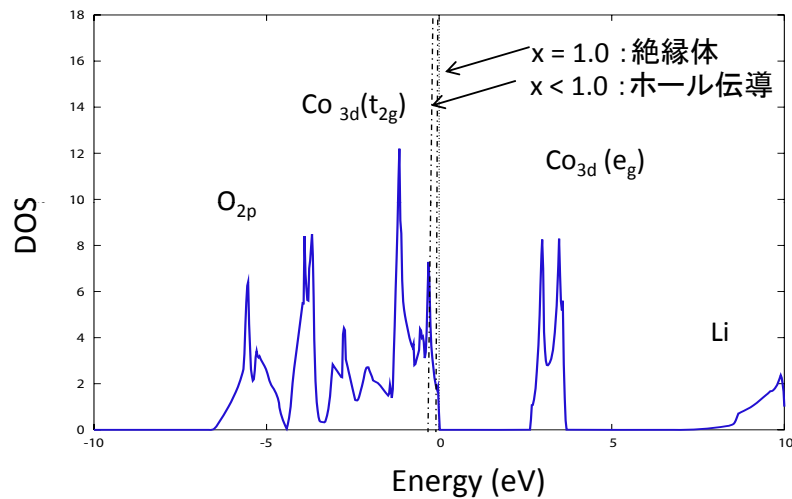
5

正極の構造



6

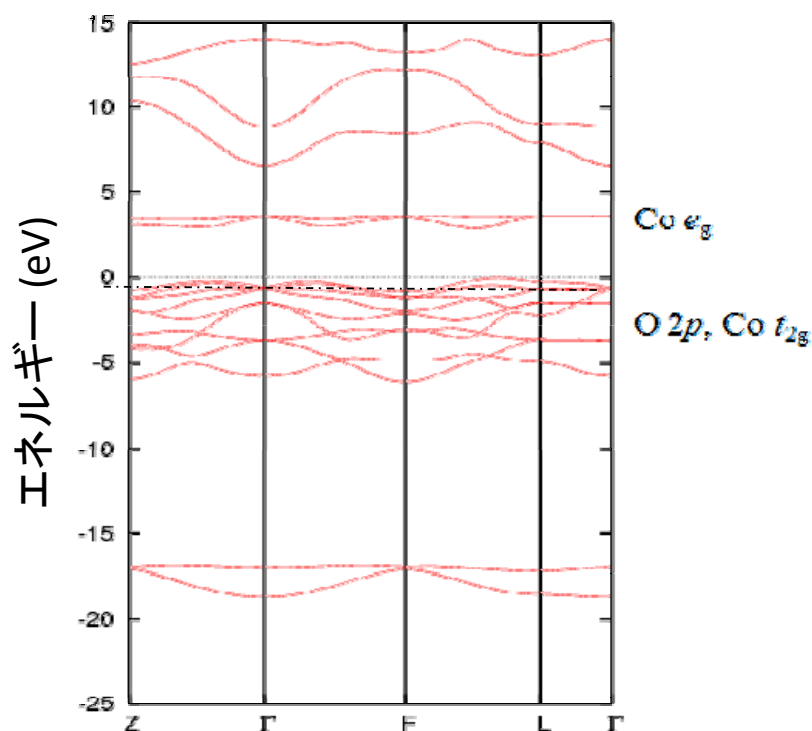
Li_xCoO₂の状態密度



- ・Li は正極内でも常に+1に帯電
- ・X=1: 絶縁体、x<1: Coに電子の流れる空きができる。
- ・正極内の電流はLi イオンの拡散電流ではなくCo上を流れる電子電流
- ・X→1に近づくと正極の内部抵抗は増大する。

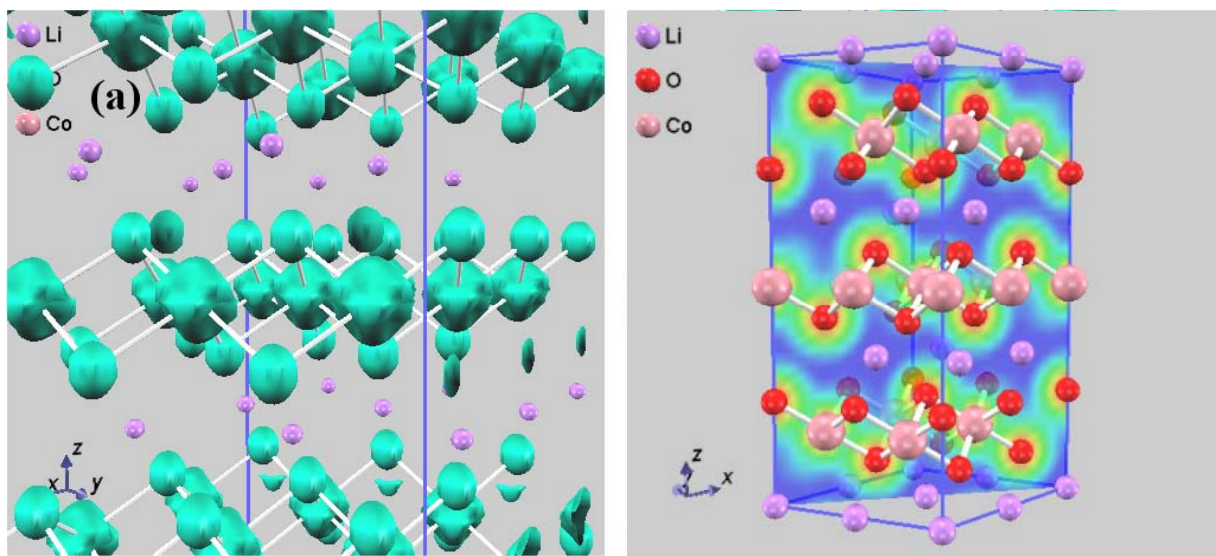
7

Li_xCoO₂のバンド構造



8

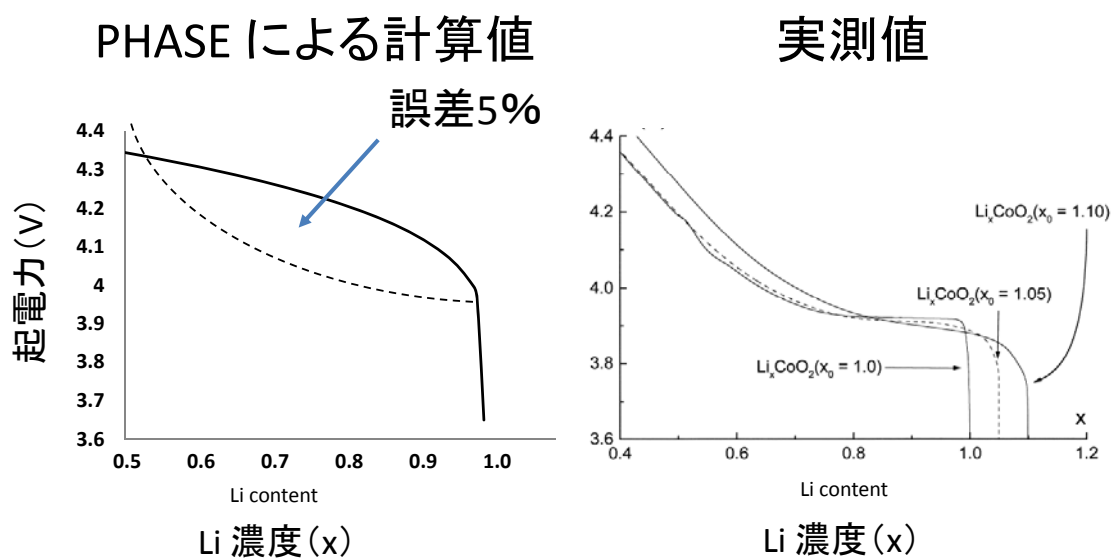
電子の通るパス



電荷密度の等値面
(a)価電子帯上端付近, (b) 全電子密度分布

9

実測値との比較



J. N. Reimers and J. R. Dahn, Journal of Electrochemical Society **139**, 2091 (1992).

10

拡散定数の計算

$$D = l^2 / \tau$$

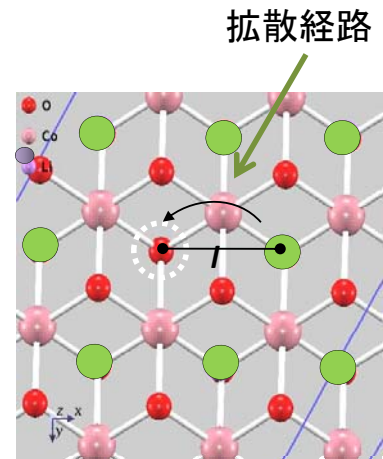
$$1 / \tau \sim \nu e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

D : 拡散定数

l : τ 時間内に原子がホップする距離

ΔE : 拡散経路の活性エネルギー ①

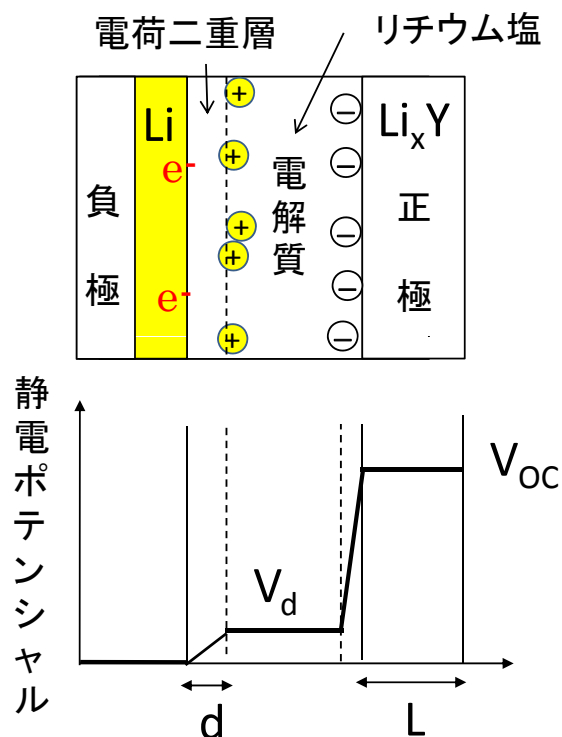
ν : リチウム原子の格子振動数 ②



$$D \sim 1.7 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}, \quad \mu \sim 6 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$$

11

ABaSモデルと計算例



$$Y = \text{CoO}_2, \text{FePO}_4$$

V_{OC} 起電力

V_d 電荷二重層の電位差

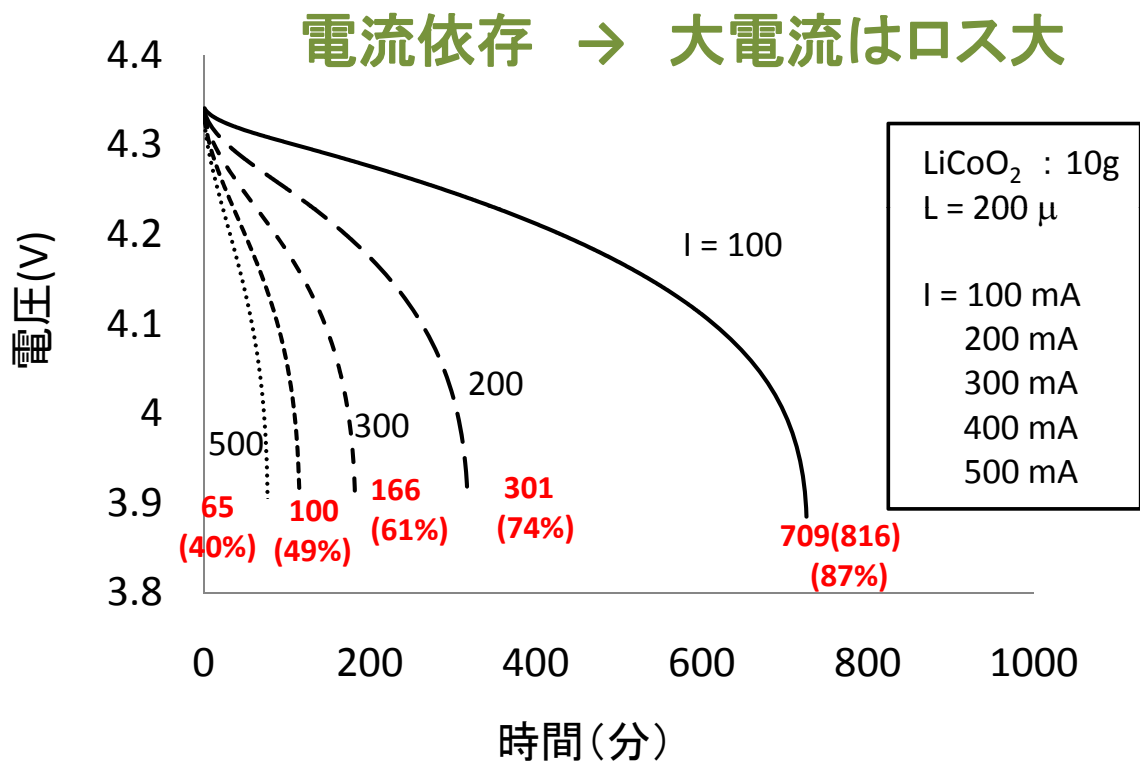
d 電荷二重層厚

L 正極膜厚

L_s 電解層膜厚
(20 μ に固定)

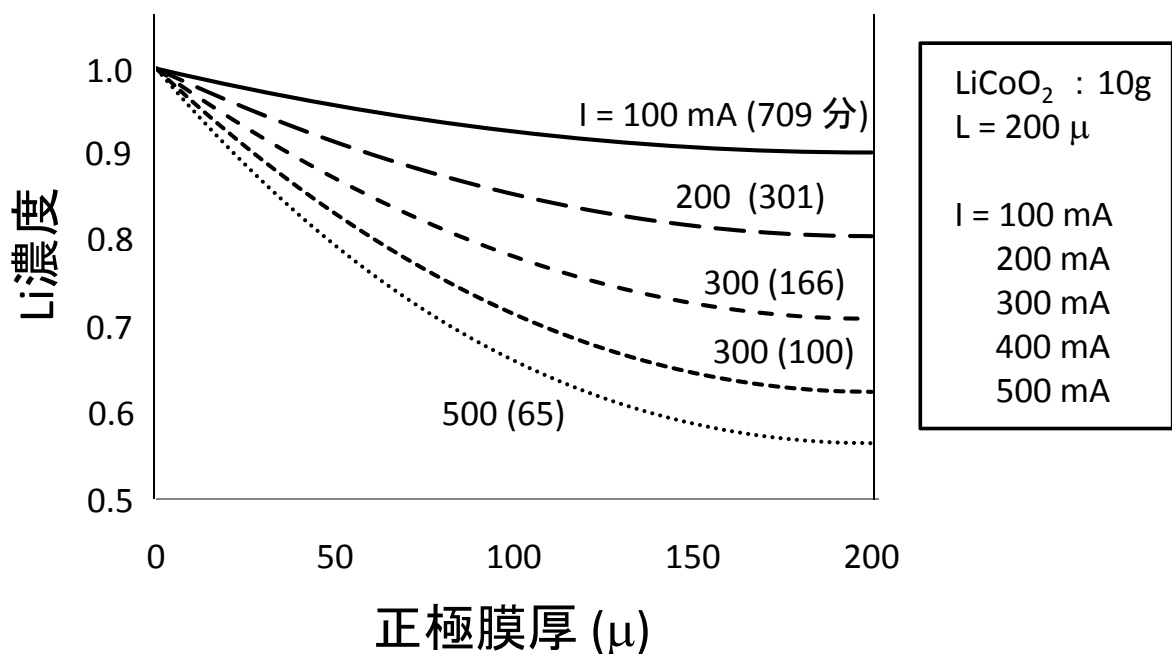
12

連続放電による電圧変化 I



13

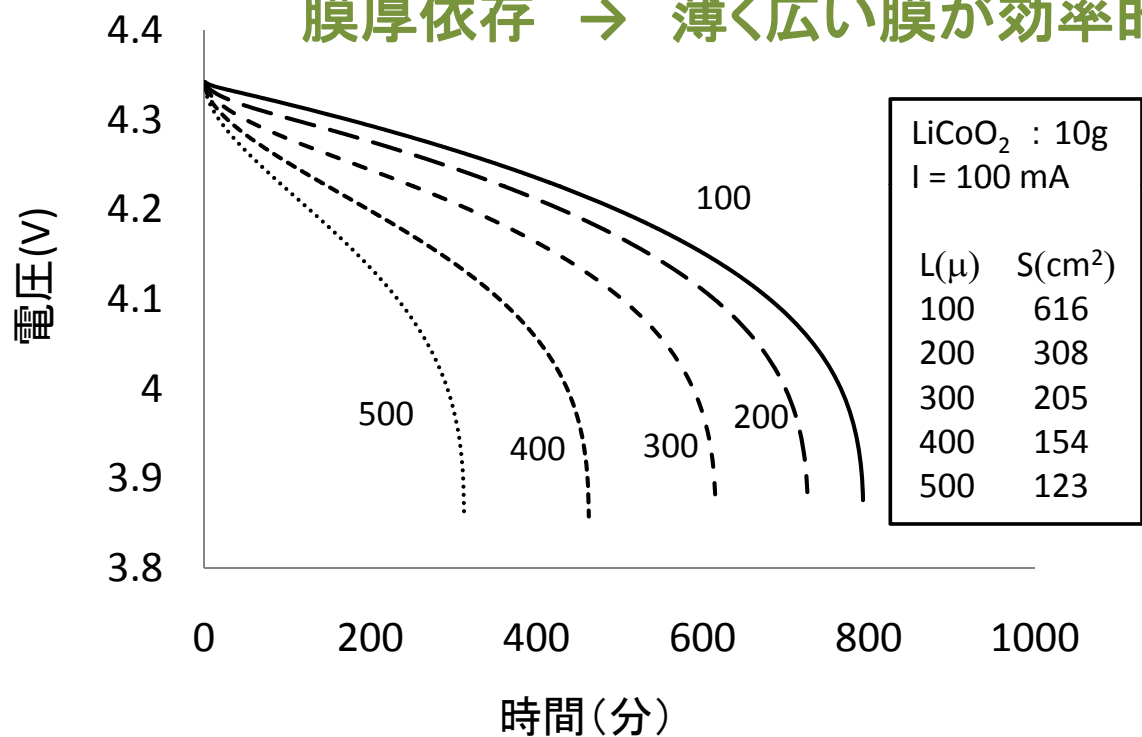
連続放電後の正極中Li 濃度分布



14

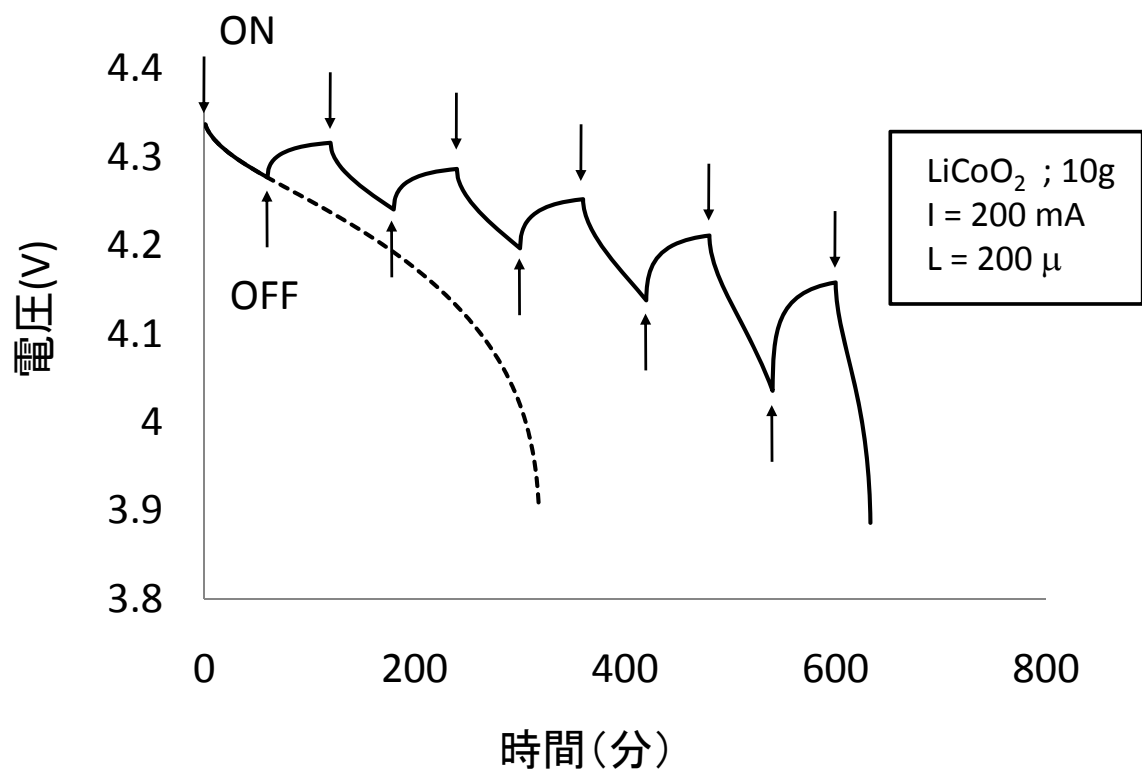
連続放電による電圧変化 II

膜厚依存 → 薄く広い膜が効率的



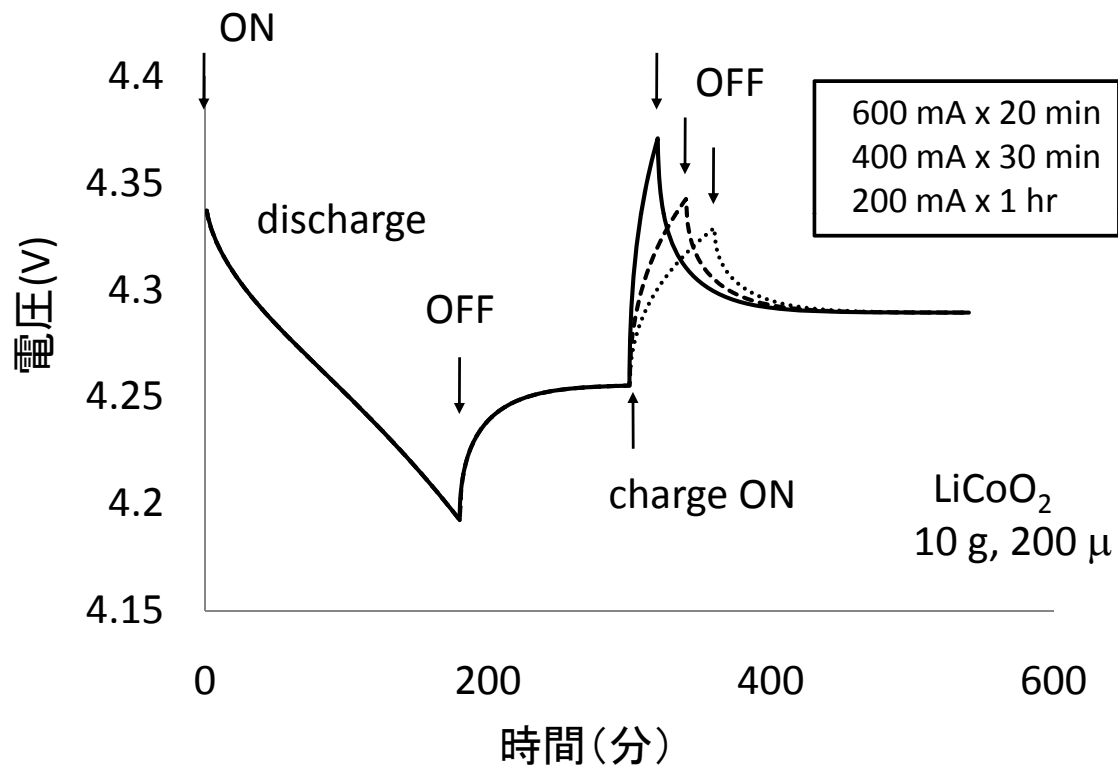
15

断続放電による電圧変化



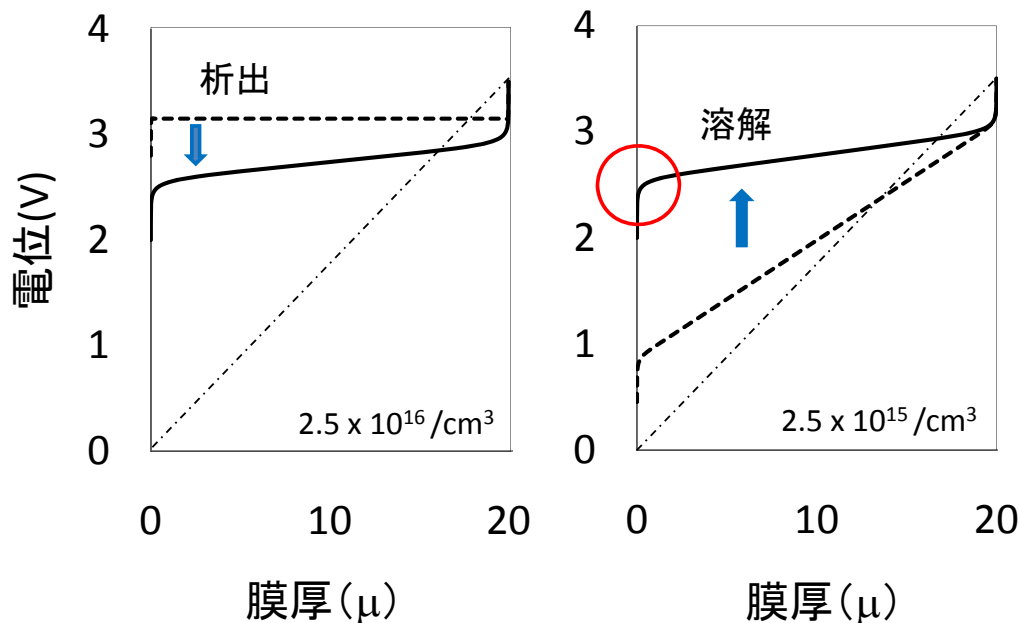
16

充電による電圧変化



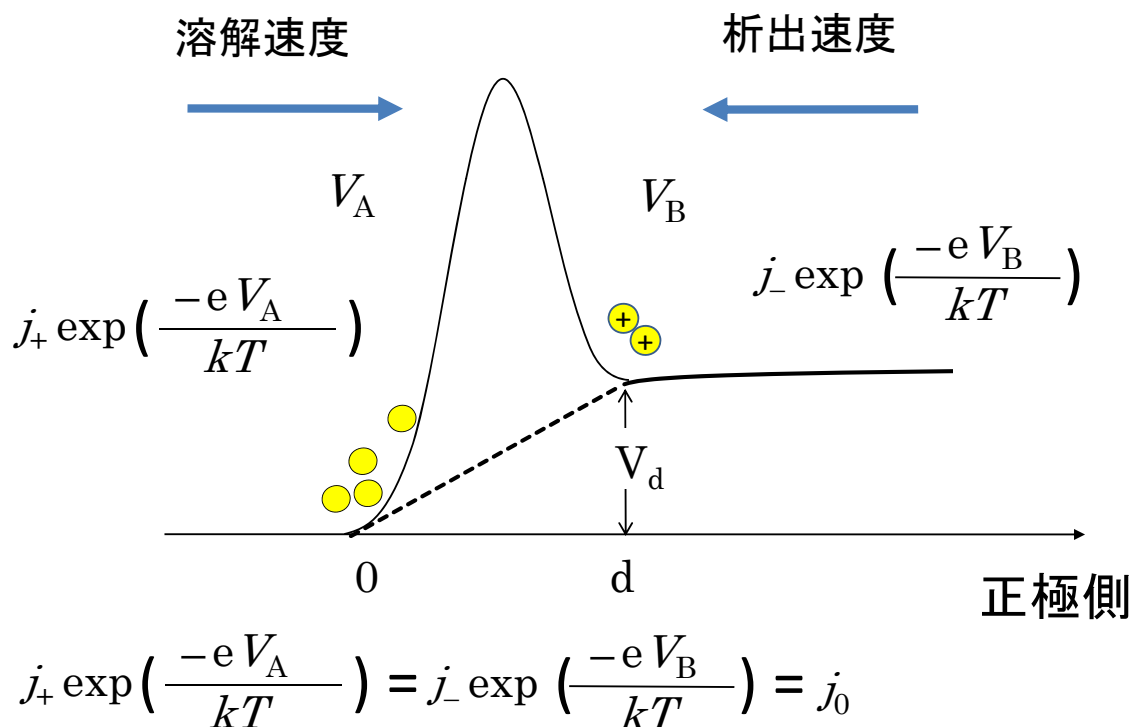
17

電解層の電位分布



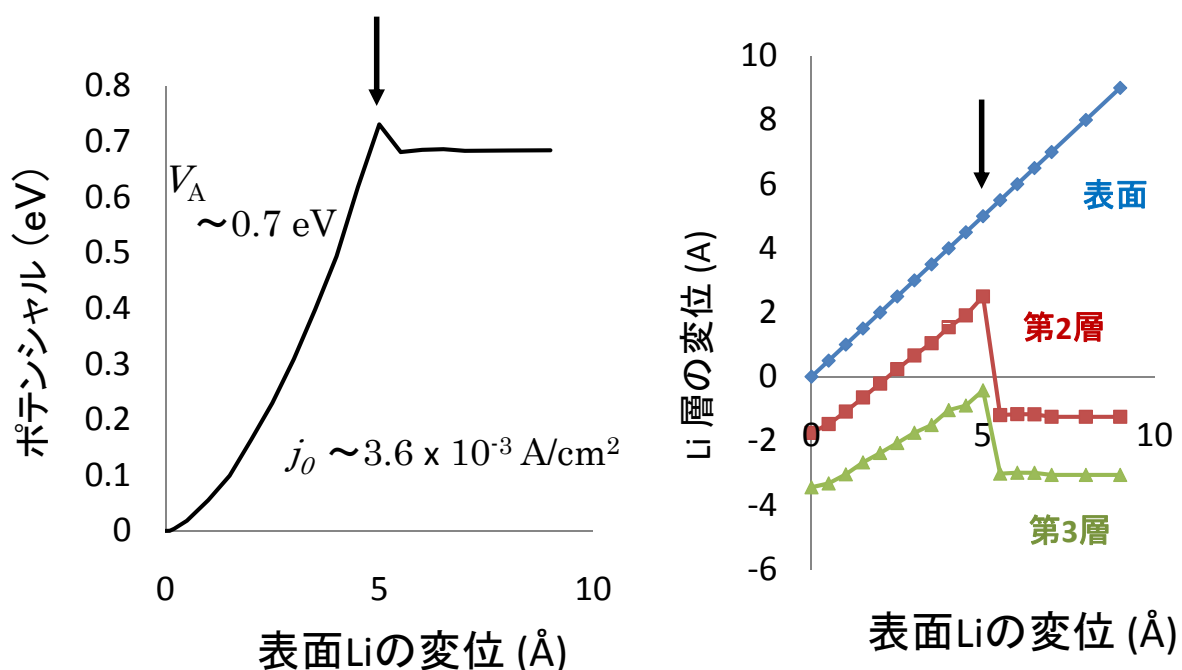
18

電荷二重層の構造(イメージ図)



19

2重層ポテンシャル計算(溶解側)



負極表面のLi原子を中性のまま引き出した場合のポテンシャル変化

20

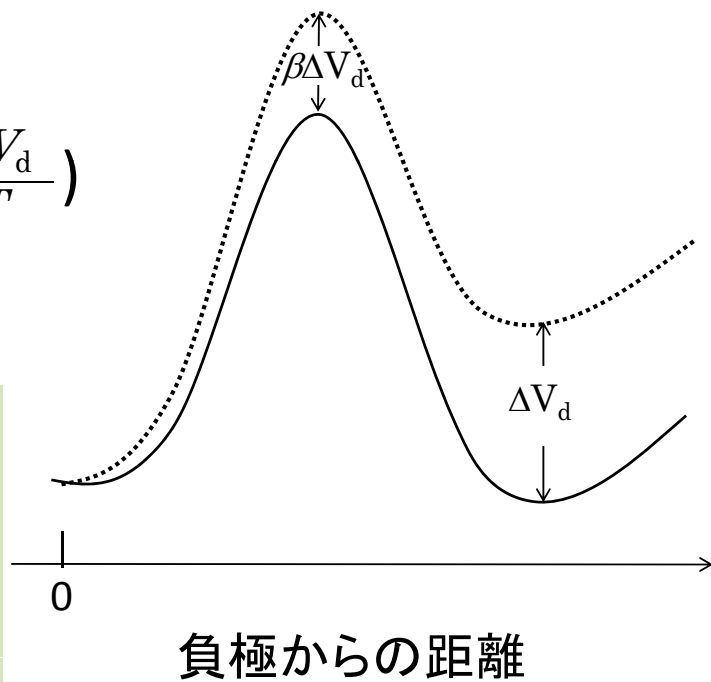
放電中の電荷二重層の電圧降下

$$j = j_0 \exp\left(\beta \frac{e\Delta V_d}{kT}\right) - j_0 \exp\left(-(1-\beta) \frac{e\Delta V_d}{kT}\right)$$

Butler-Volmer

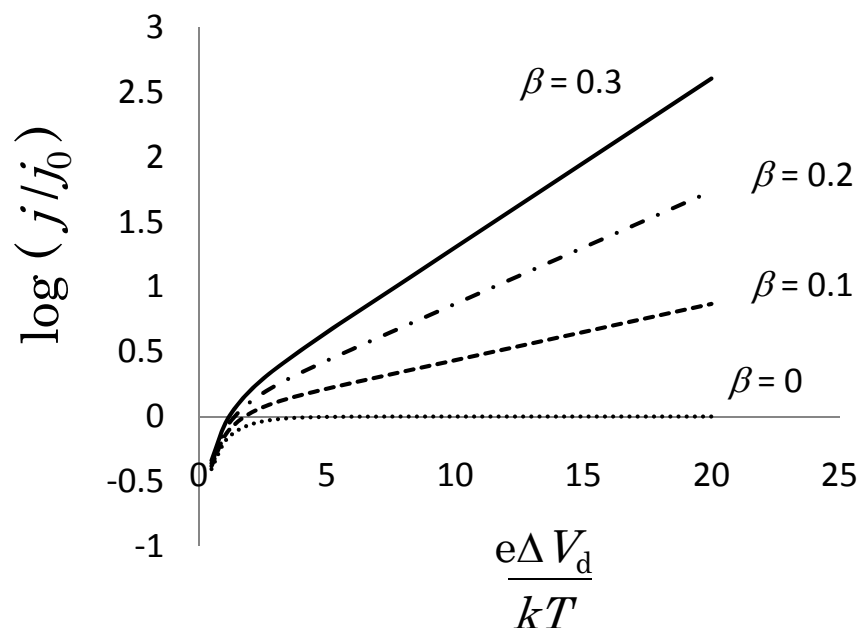
j_0 の計算結果
 $\sim 3.6 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$

電解層での電圧降下
 β の計算は困難 →



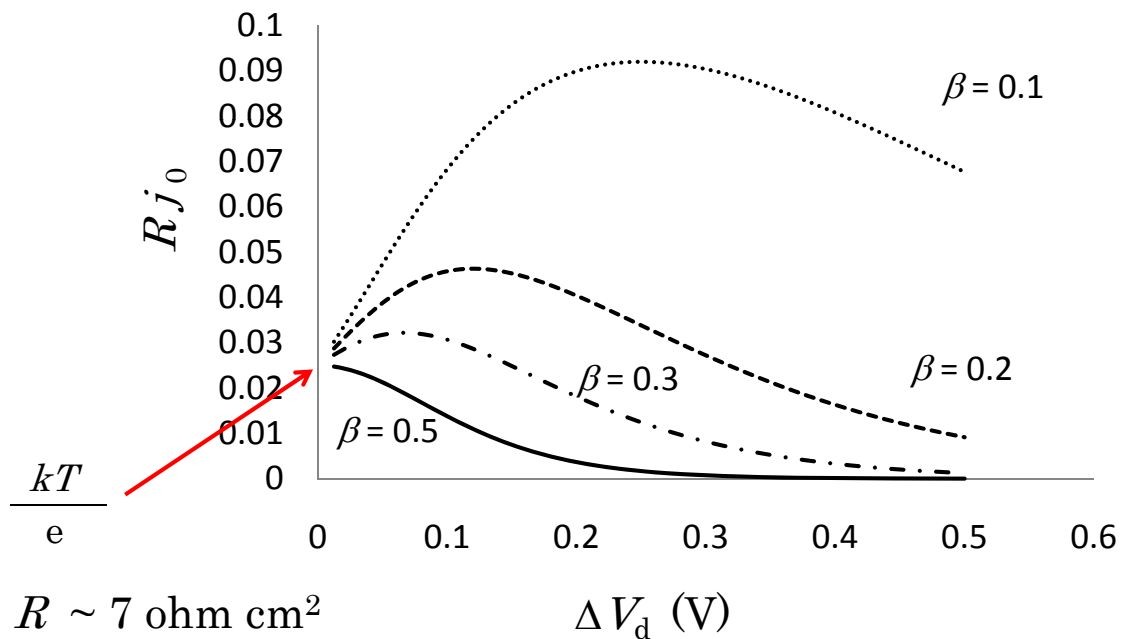
21

負極表面の電圧降下



22

負極表面の内部抵抗



23

正極の内部抵抗

Li_xCoO_2 : 電子電流

移動度 $\mu(x)$ の x 依存性をモデル化

$x \sim 0.5$ では導電体、 x の増大に伴い減少し、 $x = 1.0$ で 0

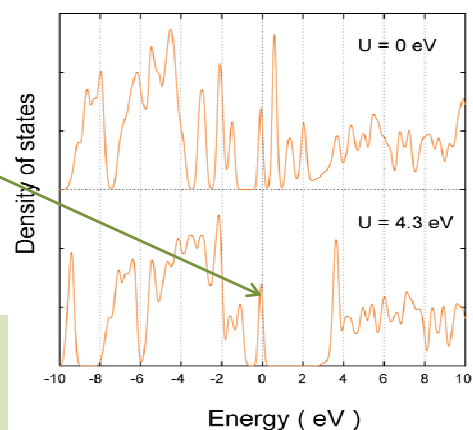
Li_xFePO_4 : 電子移動度 ~ 0

電子の有効質量大のため

Li のイオン伝導とすると

$\rho > 10^5 \Omega \text{ cm}$

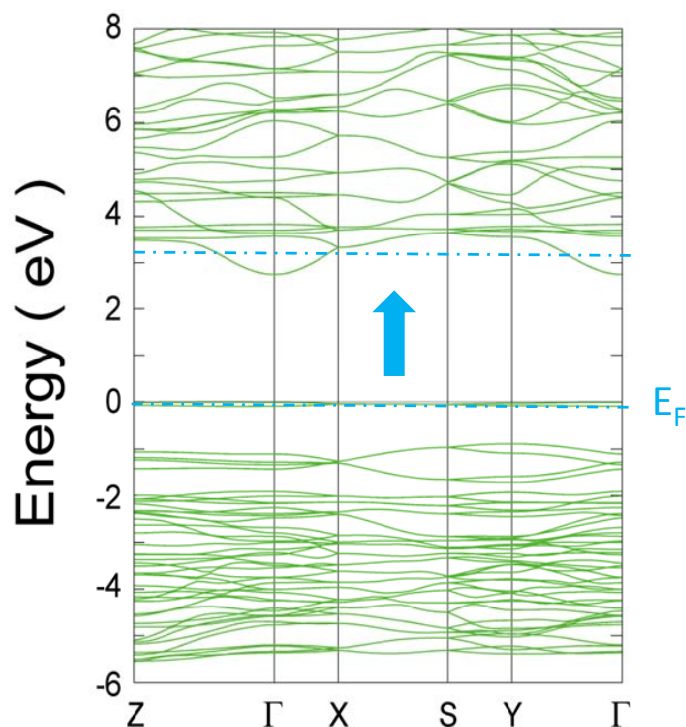
どちらが電流の担い手としても内部抵抗が大きくなりすぎる。電解液の浸入効果



Li_xFePO_4 の状態密度

24

固体電解質に対して Li_xFePO_4 を利用するには



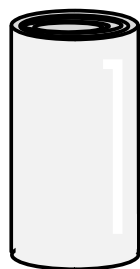
金属ドーピングによって伝導性を持たせる。

酸素欠損の生成によりフェルミ準位を伝導帯まで持ち上げる。

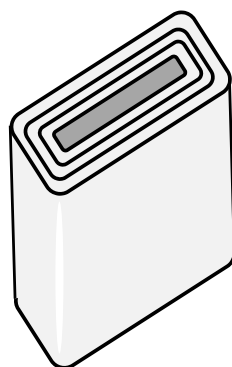
25

熱特性

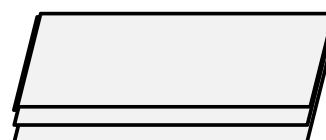
電池の3次元形状に応じた温度分布の解析



円筒型



ボックス型



コンデンサー型

26

放電中の熱収支

Δx の Li^+ が負極から正極に達した場合

1) 電池が外部回路にする仕事は、

$$\Delta x e (V_{OC} - \Delta V) \quad (1)$$

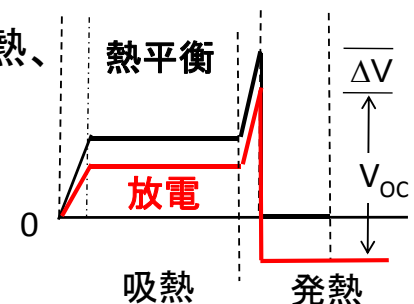
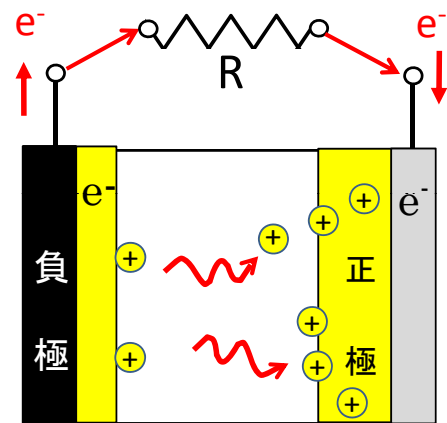
2) 活物質のエネルギー減少量は、

$$E_T(\text{Li}_x\text{Y}) + \Delta x E_T(\text{Li}) - E_T(\text{Li}_{x+\Delta x}\text{Y}) \\ = \Delta x e V_{OC} \quad (2)$$

3) Li^+ は電解質中で $\Delta x e (V_{OC} - \Delta V)$ の吸熱、
正極で $\Delta x e V_{OC}$ の発熱、総発熱量は、

$$\Delta x e \Delta V \quad (3)$$

内部抵抗 $\propto$ 発熱。



27

充電中の熱収支

Δx の Li^+ が正極から負極に達した場合

1) 外部電池が2次電池にする仕事は、

$$\Delta x e V_{out} \quad (1)$$

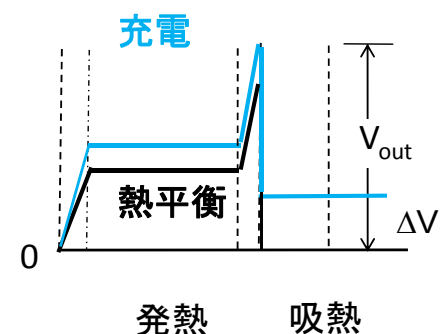
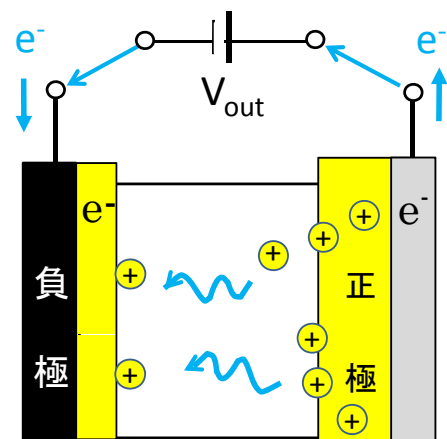
2) 活物質のエネルギー増加量は、

$$E_T(\text{Li}_x\text{Y}) + \Delta x E_T(\text{Li}) - E_T(\text{Li}_{x+\Delta x}\text{Y}) \\ = \Delta x e V_{OC} \quad (2)$$

3) Li^+ は電解質中で $\Delta x e V_{out}$ の発熱、
正極で $\Delta x e V_{OC}$ の吸熱、総発熱量は、

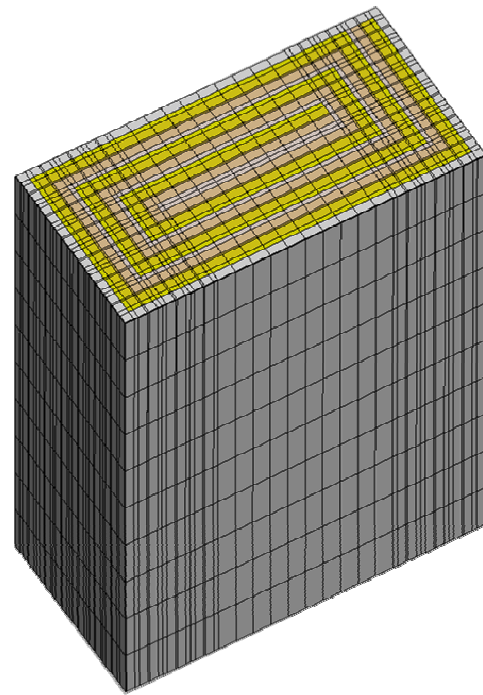
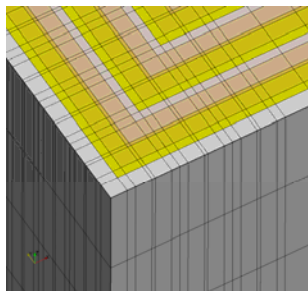
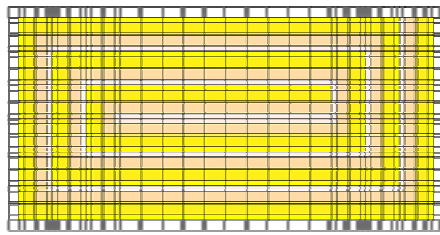
$$\Delta x e (V_{out} - V_{OC}) = \Delta x e \Delta V \quad (3)$$

V_{out} は2次電池の起電力より大



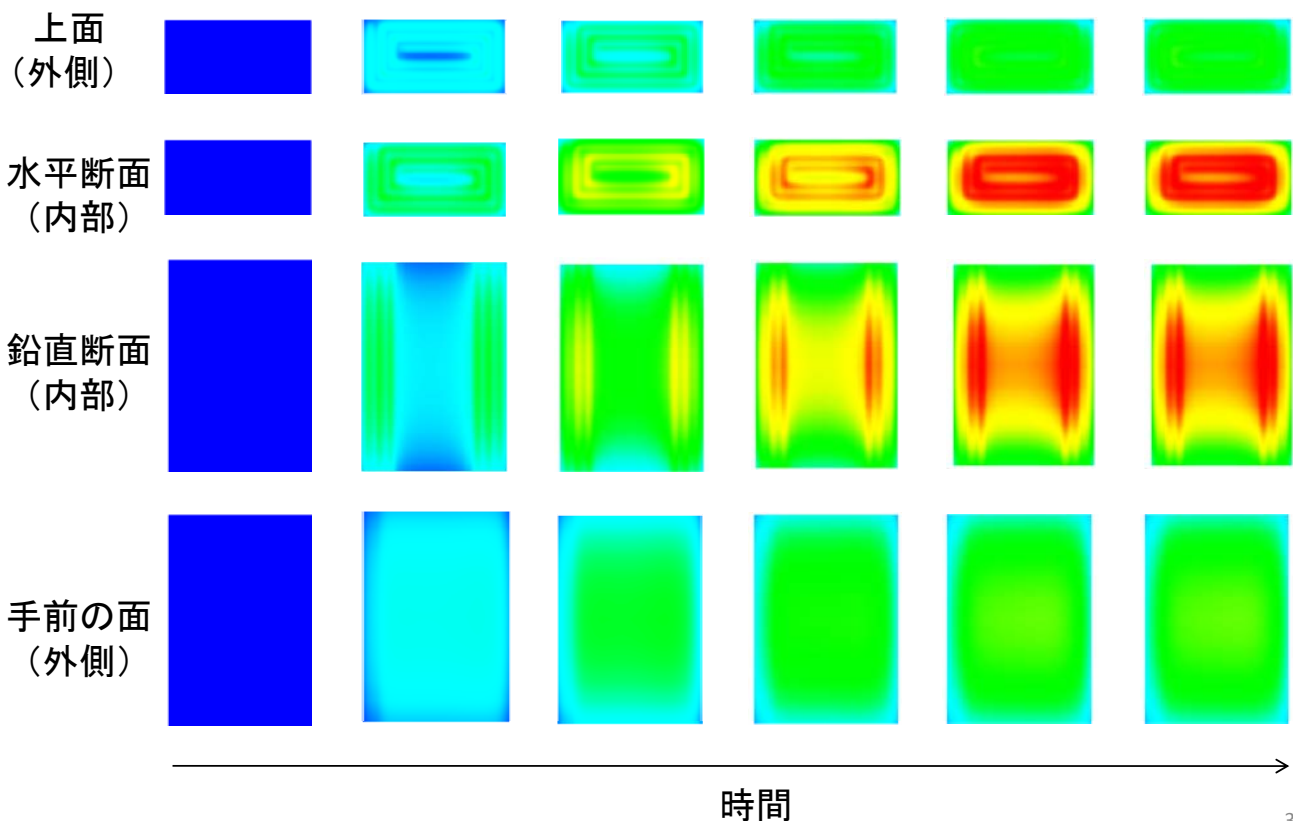
28

ボックス型電池の発熱分布



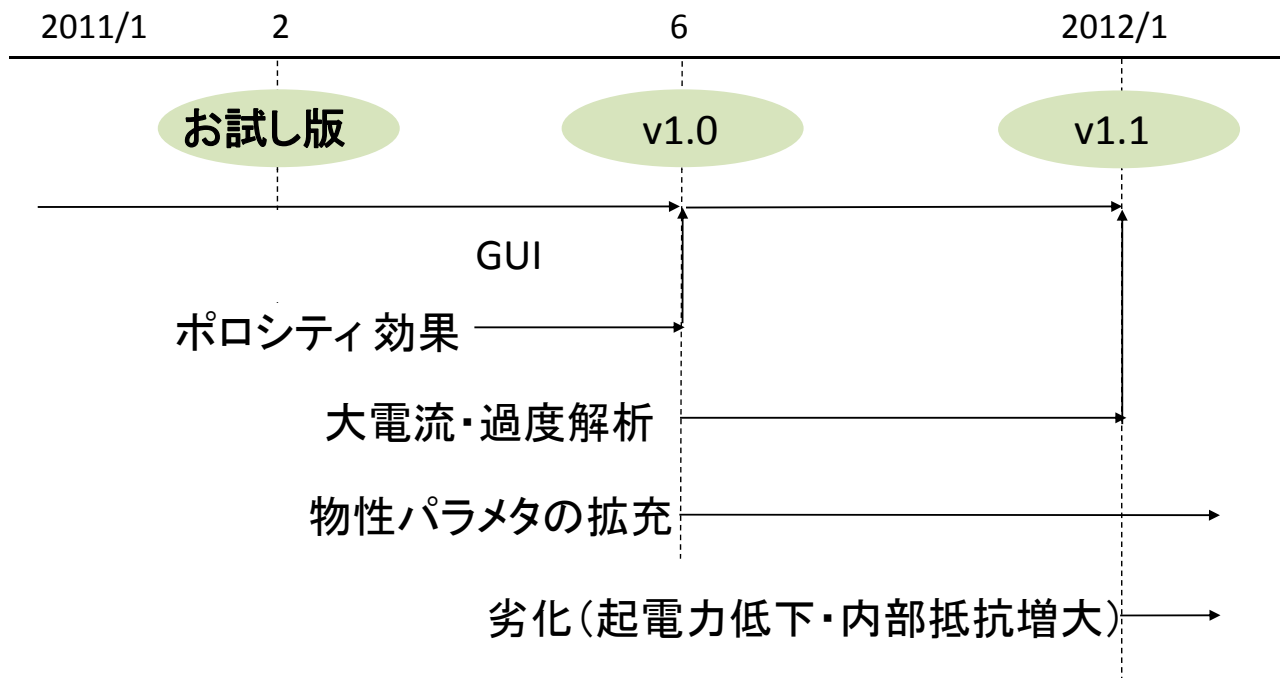
29

ボックス型電池の発熱分布



30

開発スケジュール



31

お試し版について

電解質の内部抵抗, ポロシティ効果を無視

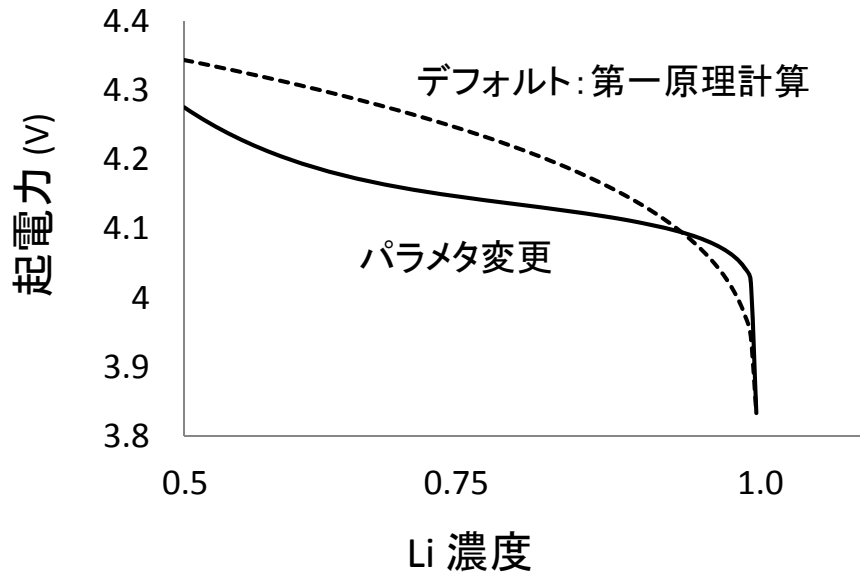
ファイル	機能
input.data	プログラム制御・電池の形状パラメタ
material.data	LiCoO ₂ の物性定数
abas.exe	ロード・モジュール
v_c.out	V _{OC} のLi濃度依存
c_d.out	正極中Li濃度の膜厚分布
v_t.out	充放電によるV _{OC} の時間依存
ene_balance.out	正極のエネルギー・バランス詳細解析
continue.data	継続計算用データ

32

起電力のフィッティング

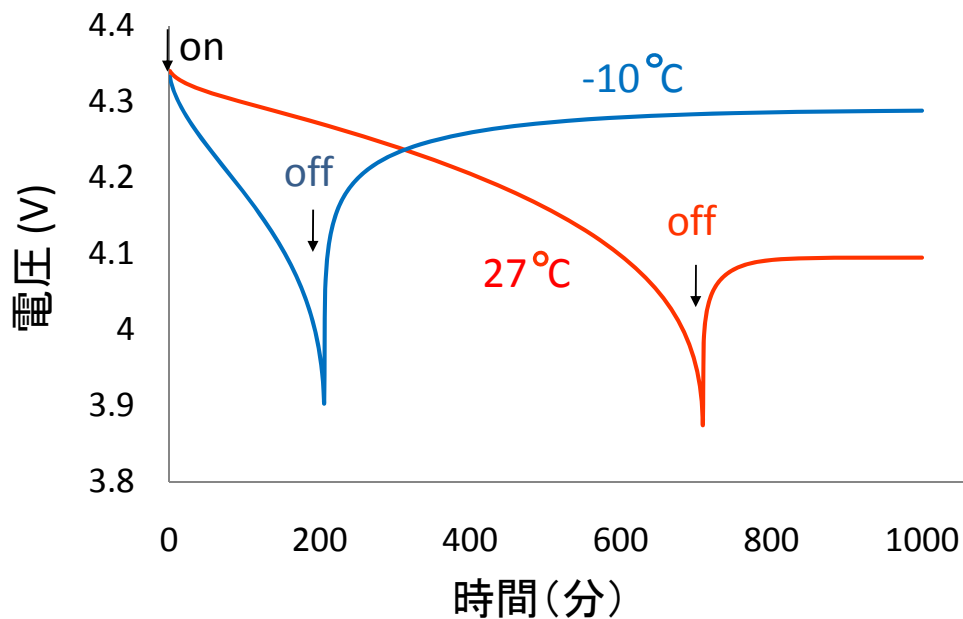
material.data : vo, v1, b1, v2, b2

$$V = V_0 + V_1^{b1} + V_2^{b2}$$



33

-10°C の電池特性



汎用車: 正極の膜厚小、面積大

寒冷地用特殊車(雪上車など): バッテリーを2倍用意、交互に使用

34

ene_balance.out の出力

①	②	③	④	⑤	⑥	⑦
1.0	0.501	0.5123	1.40936	1.41015	0.00079	0.00017
2.0	0.501	0.5174	1.40879	1.40991	0.00112	0.00025
3.0	0.502	0.5214	1.40835	1.40973	0.00138	0.00030
4.0	0.502	0.5247	1.40798	1.40959	0.00161	0.00034
5.0	0.503	0.5276	1.40765	1.40945	0.00180	0.00038
6.0	0.504	0.5302	1.40735	1.40933	0.00198	0.00042
7.0	0.504	0.5326	1.40708	1.40921	0.00214	0.00046
8.0	0.505	0.5349	1.40682	1.40910	0.00228	0.00049
9.0	0.506	0.5370	1.40657	1.40902	0.00244	0.00052
10.0	0.506	0.5390	1.40634	1.40892	0.00258	0.00054

①時間(分) ②平均Li濃度 ③Li濃度/界面

④外部回路にする仕事(mW/cm²) ⑤内部エネルギー減少率(mW/cm²)

⑥ 発熱:⑤-④(mW/cm²) ⑦エントロピー発熱 (mW/cm²)

35

	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦
放電	700.0	0.929	0.9942	1.28308	1.32964	0.04657	0.02279
	701.0	0.930	0.9948	1.28169	1.32932	0.04762	0.02292
	702.0	0.931	0.9954	1.28019	1.32899	0.04880	0.02304
	703.0	0.931	0.9960	1.27855	1.32864	0.05009	0.02317
	704.0	0.932	0.9967	1.27672	1.32839	0.05167	0.02328
	705.0	0.932	0.9973	1.27466	1.32804	0.05338	0.02342
	706.0	0.933	0.9979	1.27226	1.32769	0.05543	0.02356
	707.0	0.934	0.9985	1.26933	1.32733	0.05800	0.02371
	708.0	0.934	0.9991	1.26541	1.32704	0.06163	0.02384
	709.0	0.935	0.9997	1.25876	1.32670	0.06793	0.02396
開放	710.3	0.935	0.9882	0.00000	0.02908	0.02908	-0.01117
	711.3	0.935	0.9837	0.00000	0.02355	0.02355	-0.00865
	712.3	0.935	0.9804	0.00000	0.02027	0.02027	-0.00726
	713.3	0.935	0.9777	0.00000	0.01786	0.01786	-0.00628
	714.3	0.935	0.9754	0.00000	0.01597	0.01597	-0.00555
	715.3	0.935	0.9734	0.00000	0.01443	0.01443	-0.00496
	716.3	0.935	0.9716	0.00000	0.01311	0.01311	-0.00447
	717.3	0.935	0.9699	0.00000	0.01206	0.01206	-0.00409
	718.3	0.935	0.9684	0.00000	0.01109	0.01109	-0.00374
	1009.3	0.935	0.9350	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000

36

	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦
充電 ↓	1010.3	0.933	0.8970	-4.13767	-4.11372	0.02395	-0.06311
	1011.3	0.931	0.8813	-4.15222	-4.12055	0.03167	-0.06109
	1012.3	0.929	0.8692	-4.16252	-4.12551	0.03701	-0.05964
	1013.3	0.927	0.8590	-4.17072	-4.12953	0.04119	-0.05848
	1014.3	0.926	0.8500	-4.17762	-4.13296	0.04467	-0.05750
	1015.3	0.924	0.8419	-4.18363	-4.13598	0.04764	-0.05665
	1016.3	0.922	0.8345	-4.18898	-4.13864	0.05033	-0.05590
	1017.3	0.920	0.8275	-4.19380	-4.14110	0.05270	-0.05521
	1018.3	0.918	0.8210	-4.19822	-4.14338	0.05484	-0.05458
	1019.3	0.916	0.8149	-4.20230	-4.14550	0.05681	-0.05399
							
	1177.3	0.618	0.4184	-4.37072	-4.29913	0.07159	-0.01270
	1178.3	0.616	0.4164	-4.37130	-4.29991	0.07139	-0.01249
	1179.3	0.614	0.4145	-4.37187	-4.30068	0.07119	-0.01227
	1180.3	0.612	0.4126	-4.37245	-4.30146	0.07099	-0.01206
	1181.3	0.610	0.4107	-4.37302	-4.30220	0.07083	-0.01185
	1182.3	0.608	0.4088	-4.37360	-4.30296	0.07063	-0.01164
	1183.3	0.606	0.4069	-4.37417	-4.30372	0.07044	-0.01143
	1184.3	0.604	0.4050	-4.37474	-4.30449	0.07025	-0.01122
	1185.3	0.603	0.4031	-4.37531	-4.30522	0.07008	-0.01101
	1186.3	0.601	0.4012	-4.37587	-4.30598	0.06989	-0.01080

37



正極エネルギー収支のまとめ

1. 内部エネルギー変化起因: 放電・充電・開放を問わず常に発熱
2. エントロピー変化起因: 放電時では発熱、開放・充電中では吸熱
3. 内部エネルギー発熱は電池のする(される)仕事の～5%
4. エントロピー発熱・吸熱は電池のする(される)仕事の～2%
5. 電解質の内部抵抗による電圧降下が～0.2V (4V x 0.05) 以下になる場合は正極での熱効果も無視できない.

38