

2次電池CADシステム

Advance/BatteryDesignSystem

ABaS Version 1.0

アドバンスソフト株式会社
技師長 宇田 毅

目次

1. はじめに
特徴、設計方針
2. 計算モデル
モデルと適用限界
3. プログラム構造とジョブフロー
4. 計算事例
電流依存、膜厚依存、温度依存
充放電時の発熱・吸熱、ポロシティ効果
SEI 被覆効果
5. 開発計画

特色

物理量の第一原理計算による導出

- ① 起電力、② 電極の拡散定数
- ③ 負極表面層の内部抵抗

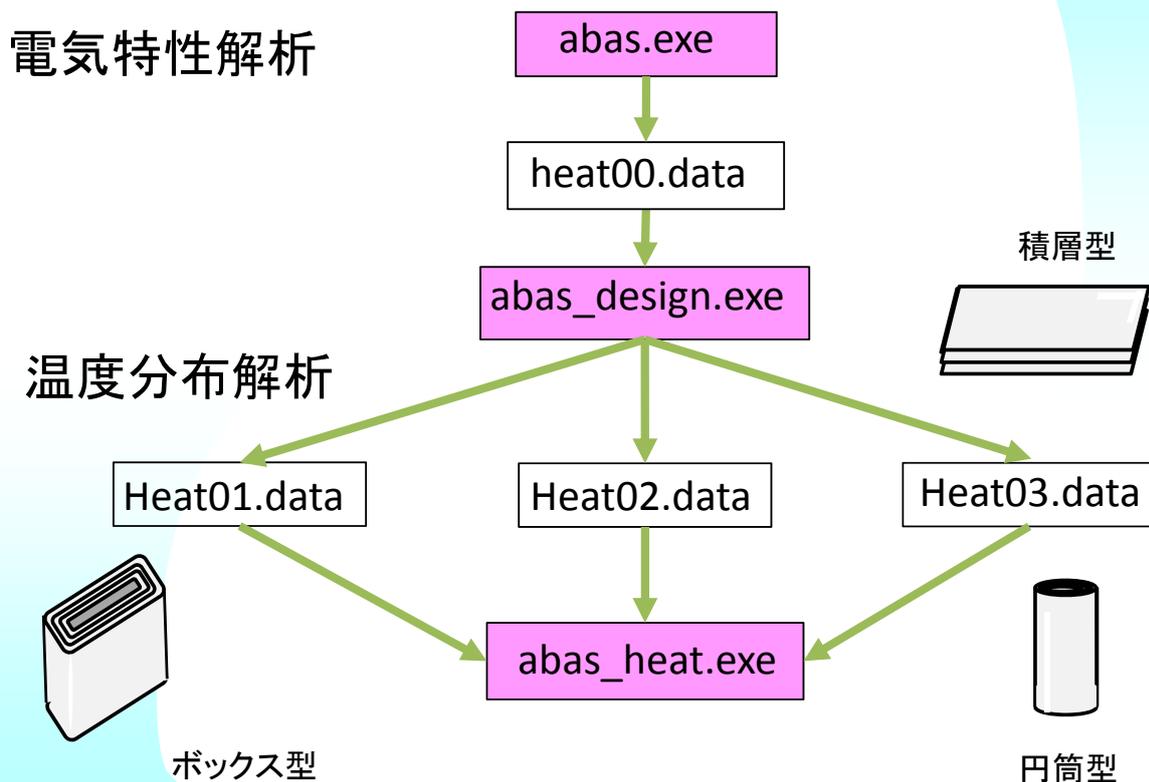
適用限界

準定常解析(各時刻での電池内の電流値は一定)

設計方針

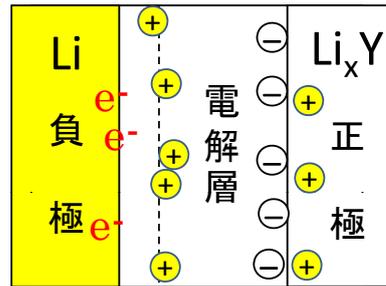
電流値を独立変数に、各パーツを独立に解く

プログラム構造とジョブ・フロー



電池の構造と計算モデル

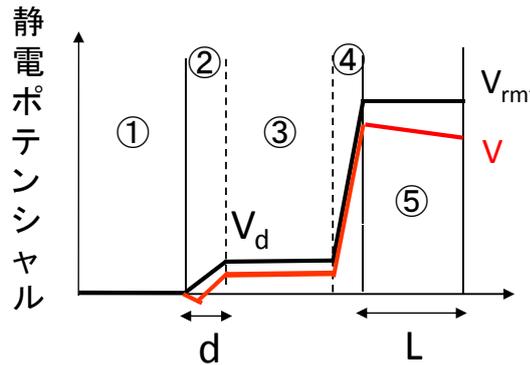
5個のパーツでの抵抗値から全電池の抵抗を求める



③ 電解層
抵抗~0
電流はイオンが運ぶ

① 負極
Li だけからなる
電流は電子が運ぶ
抵抗~0

② 負極表面
抵抗 Butler-Volmer
公式による
SEI被覆効果



④ 正極表面
抵抗~0

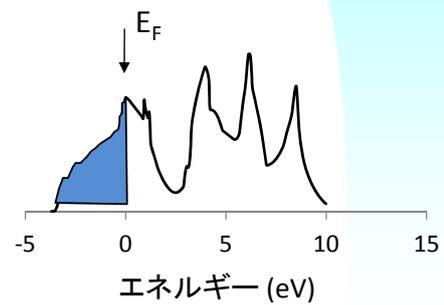
⑤ 正極
Y: CoO₂, FePO₄
電流は電子が運ぶ
ポララス度重要
抵抗 大

負極

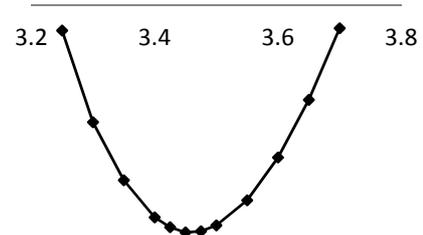
Li 単体からなる

電流の担い手は電子

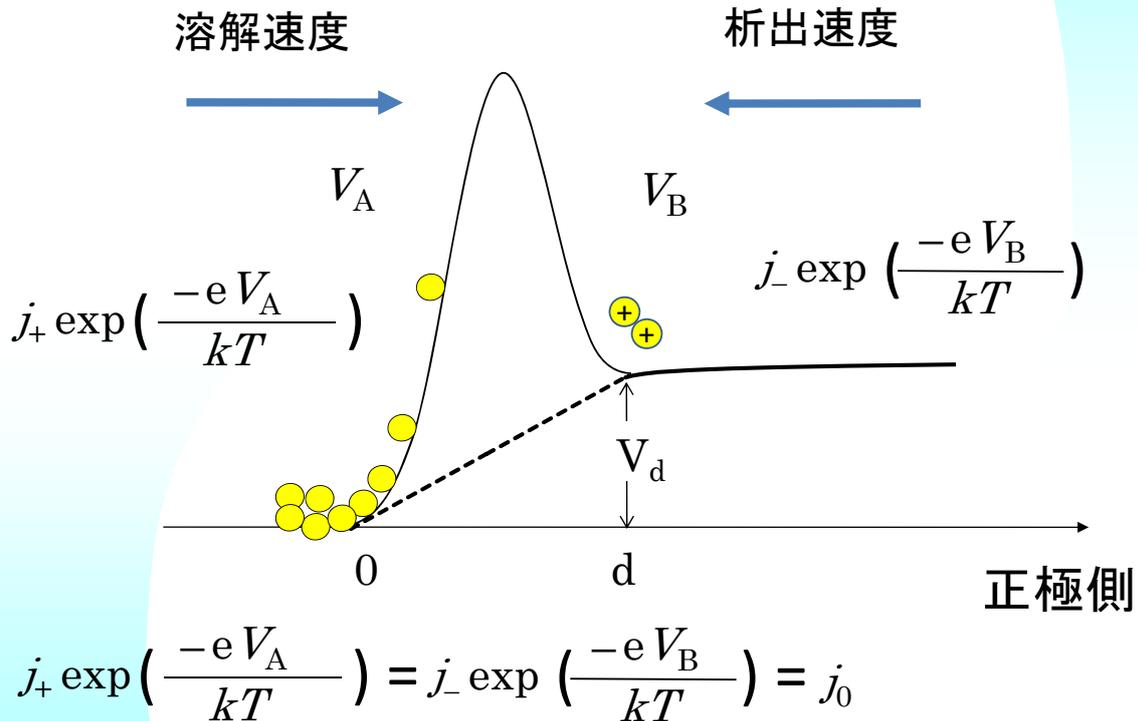
内部抵抗への寄与を無視



	PHASE	実測
格子定数 (Å)	3.45	3.49
凝集エネルギー (eV)	1.49	1.63

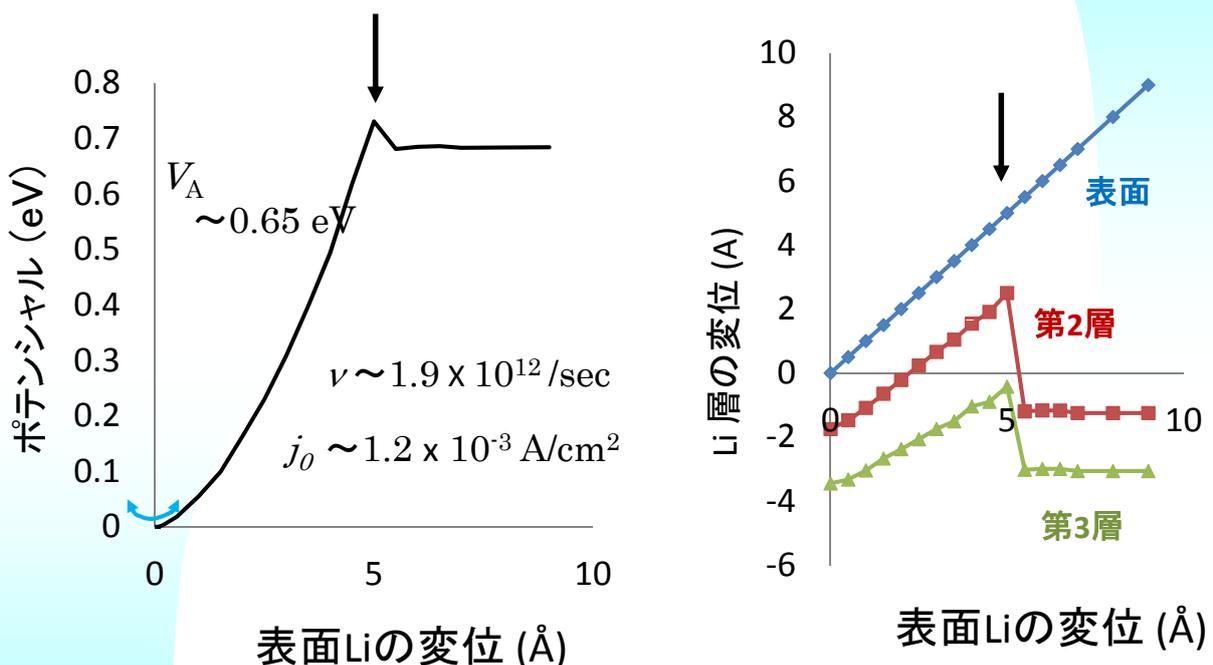


負極側表面の構造



7

第一原理計算による j_0 の評価



負極表面のLi原子を中性状態で引き出した場合のポテンシャル変化

8

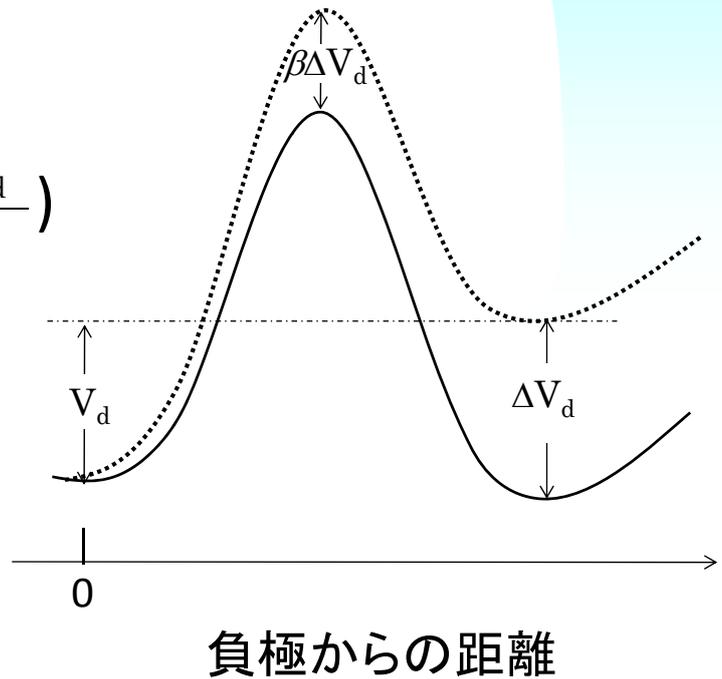
放電中の電圧降下

Butler-Volmer

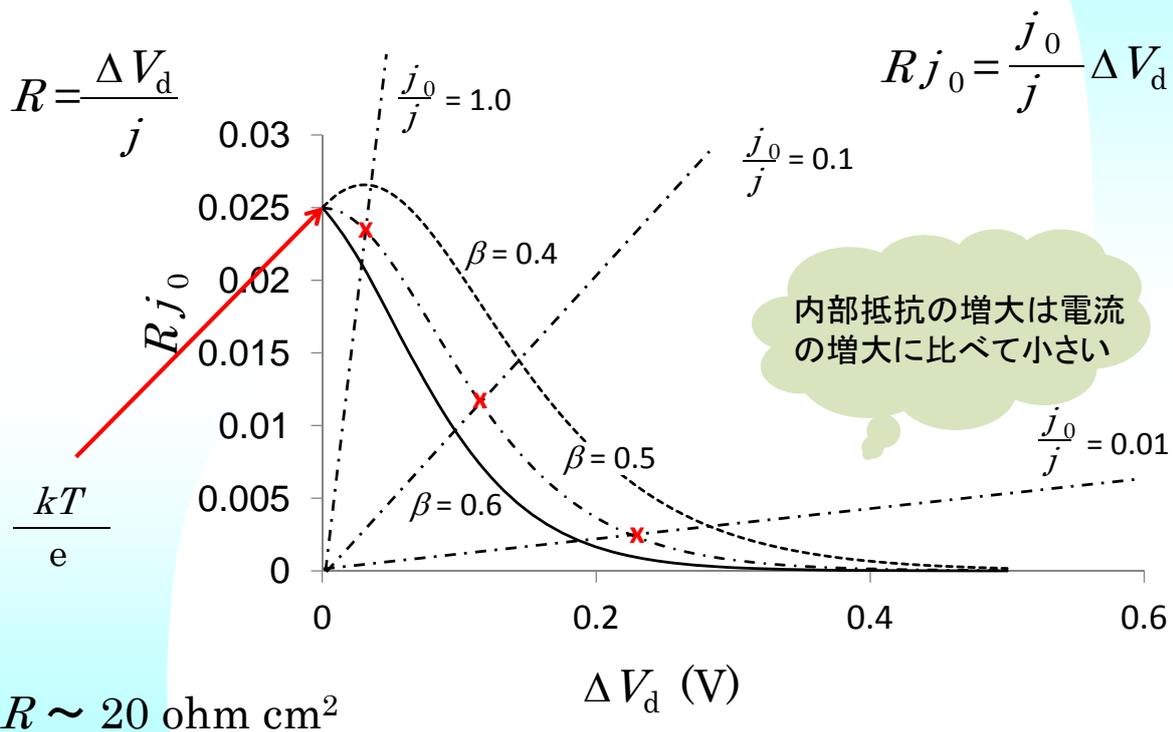
$$j = j_0 \exp\left(\beta \frac{e\Delta V_d}{kT}\right) - j_0 \exp\left(- (1 - \beta) \frac{e\Delta V_d}{kT}\right)$$

V_d : 電解質に依存
電流への影響小

β : ~ 0.5



負極表面の内部抵抗



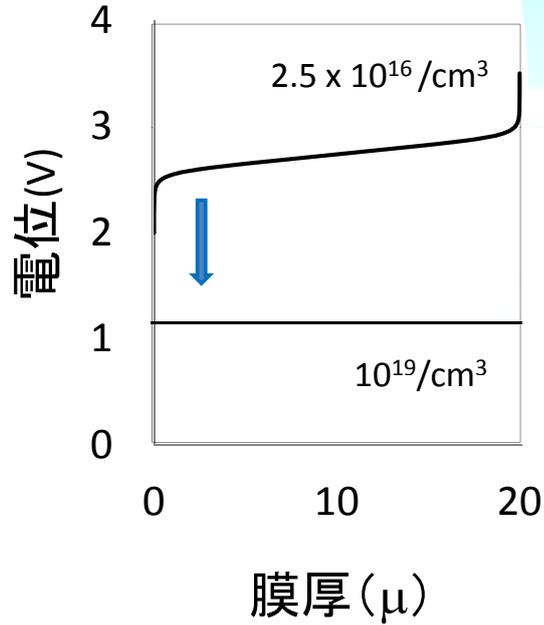
電解層の電位分布

リチウム塩濃度が
 $10^{19}/\text{cm}^3$ 以上では
 電位は平坦

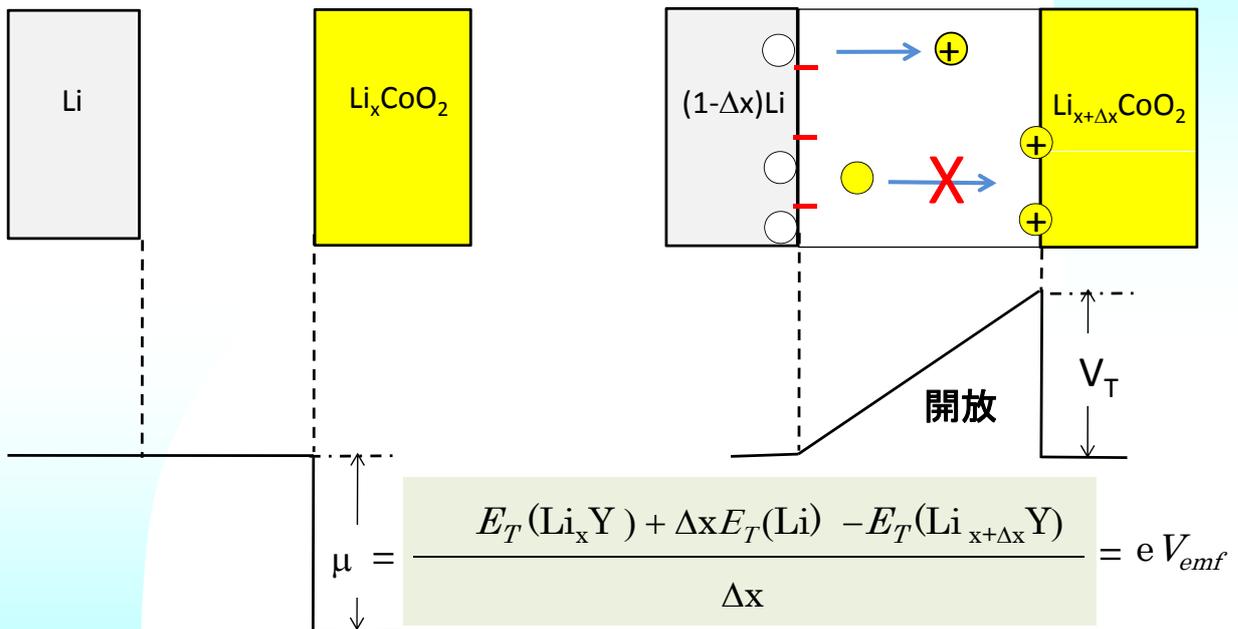


電界層での抵抗を無視

正極表面の抵抗を無視



正極：起電力



ケミカル・ポテンシャル

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

起電力

数値計算法

$$V_{emf} = \frac{E_T(\text{Li}_x\text{Y}) + \Delta x E_T(\text{Li}) - E_T(\text{Li}_{x+\Delta x}\text{Y})}{e\Delta x} = -\frac{\partial E_T(\text{Li}_x\text{Y})}{\partial x} + E_T(\text{Li})$$

- 1) 全エネルギーの微分は困難: 巨大単位胞要
- 2) 離散的な x について起電力の平均を計算 (1)
- 3) 解析関数による V_{av} のフィッティング

$$V_{av} = \frac{E_T(\text{Li}_x\text{Y}) + (1-x)E_T(\text{Li}) - E_T(\text{LiY})}{e(1-x)} \quad (1)$$

- 4) 式(2)により起電力を計算

$$V_{emf} = -\frac{\partial}{\partial x} \{ (1-x) V_{av} \} = V_{av} - (1-x) \frac{\partial}{\partial x} V_{av} \quad (2)$$

13

温度効果

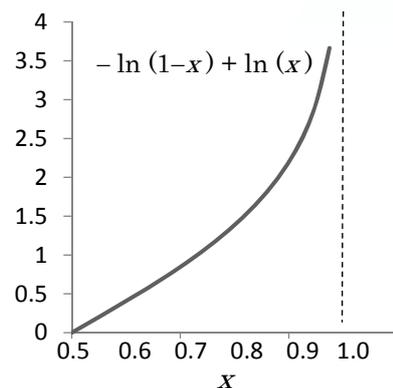
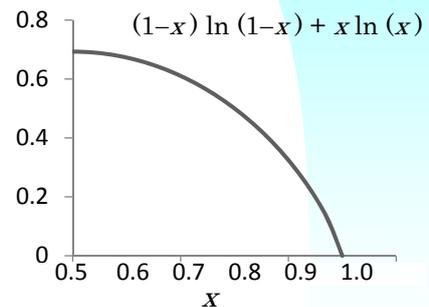
0 K での全エネルギーを有限温度での自由エネルギーにおきかえる

$$F = E - TS$$

$$S = -k((1-x) \ln(1-x) + x \ln(x)) \quad (1)$$

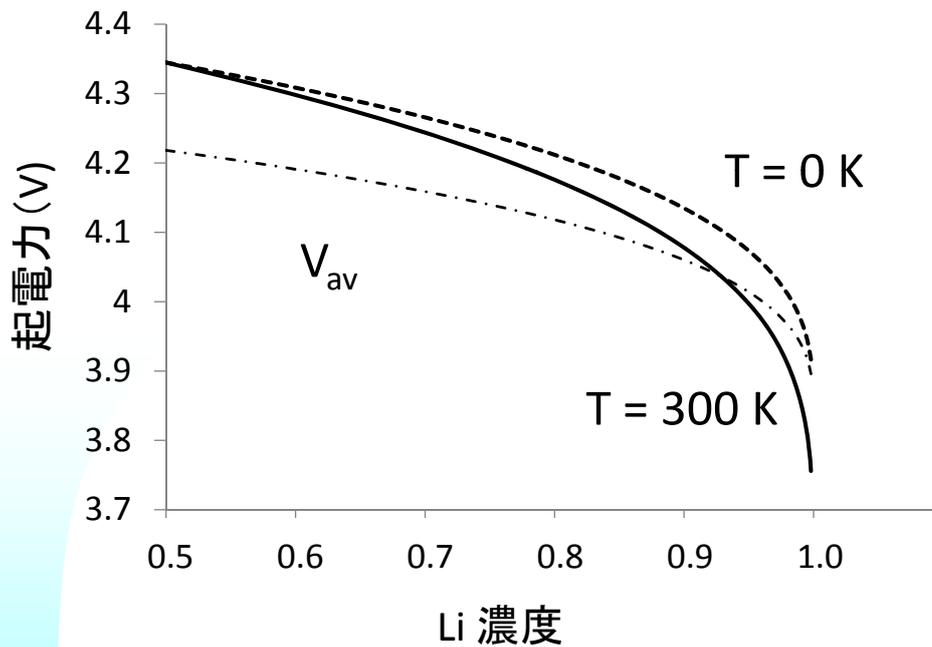
$$V_{emf} = -\frac{dF}{dx} = -\frac{dE}{dx} + T \frac{dS}{dx}$$

$$= -kT/e \cdot (-\ln(1-x) + \ln(x)) \quad (2)$$



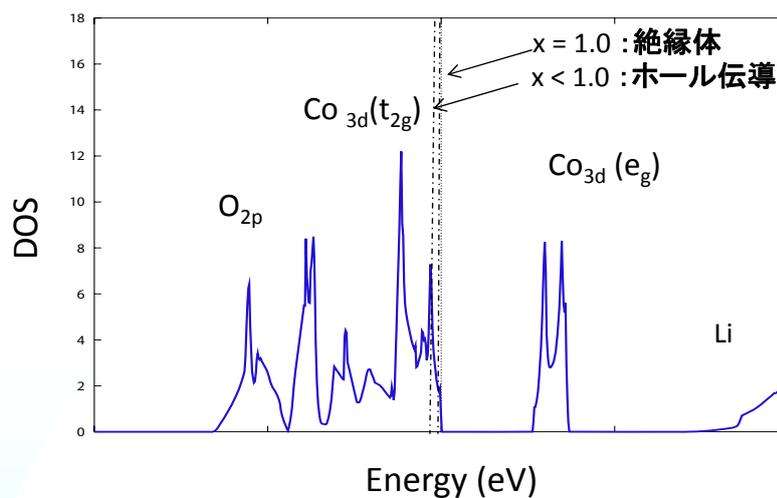
14

起電力 LiCoO₂



15

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。

16

起電力 LiFePO₄

Li_xFePO₄は FePO₄ と Li FePO₄ に2相分離

$$\text{Li}_x\text{FePO}_4 = x\text{LiFePO}_4 + (1-x)\text{FePO}_4$$

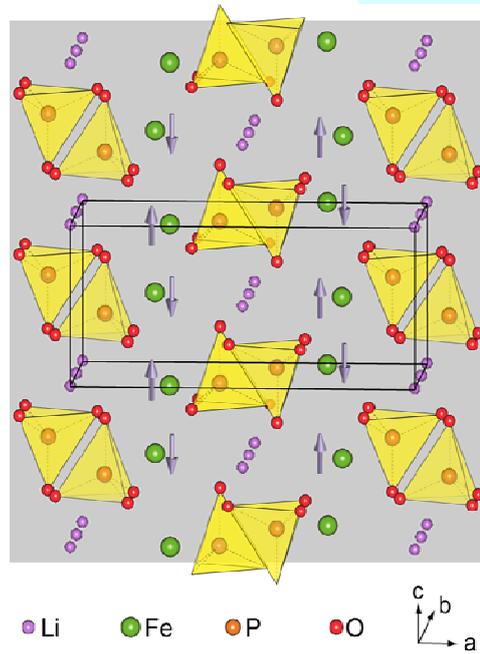
$$V_{emf} = - \frac{E_T(\text{Li}_x\text{Y})}{\partial x} + E_T(\text{Li})$$

$$= E_T(\text{FePO}_4) + E_T(\text{Li}) - E_T(\text{Li FePO}_4)$$

$$= -92.68238 - 0.26056 + 93.06512 \text{ ha}$$

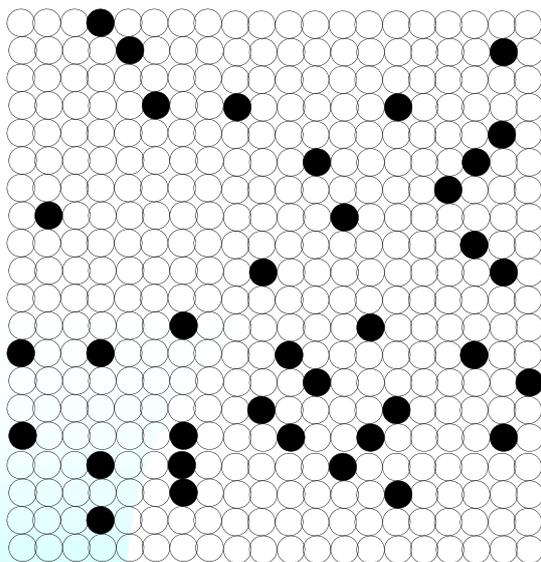
$$= 3.32 \text{ V}$$

有限温度では？
(LiCoO₂ との差)

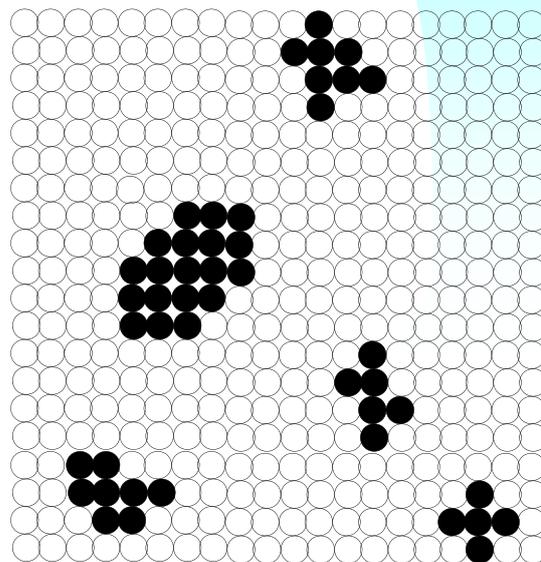


17

混合エントロピー



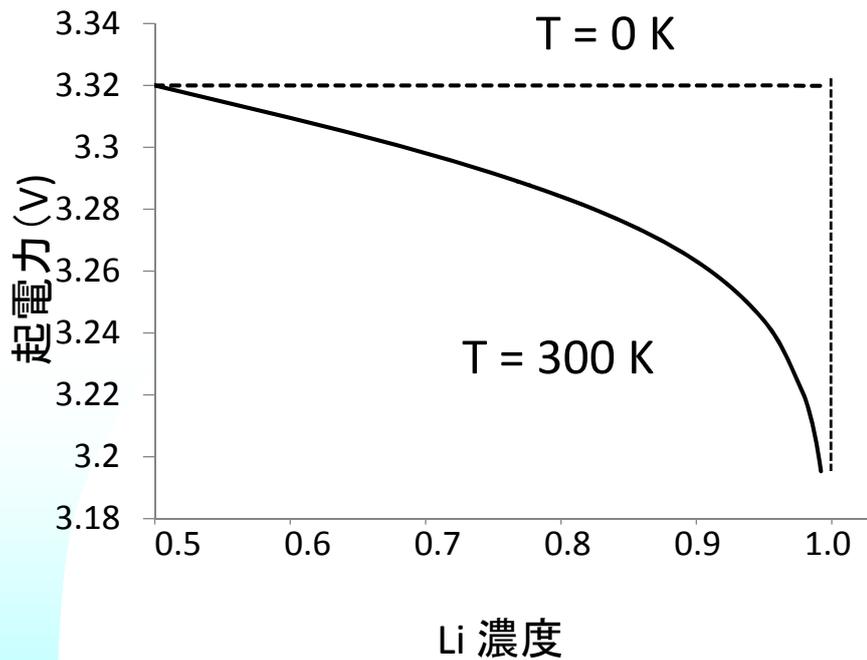
Li_xCoO₂



Li_xFePO₄

18

起電力 LiFePO4



19

拡散定数 LiCoO2

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

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

D : 拡散定数

l : τ 時間内に原子がホップする距離

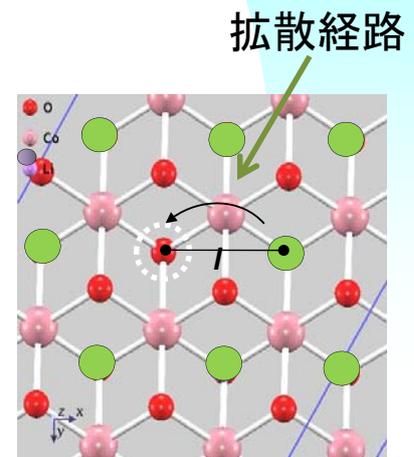
ΔE : 拡散経路の活性エネルギー ①

ν : リチウム原子の格子振動数 ②

$$D \sim 3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}, \quad D \sim 0 \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$D_{AV} \sim 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}, \quad 5 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s} \text{ (文献値)}$$

T. F. Fuller, M. Doyle, and J. Newman, J. Electrochem. Soc., **141**, 982 (1994).

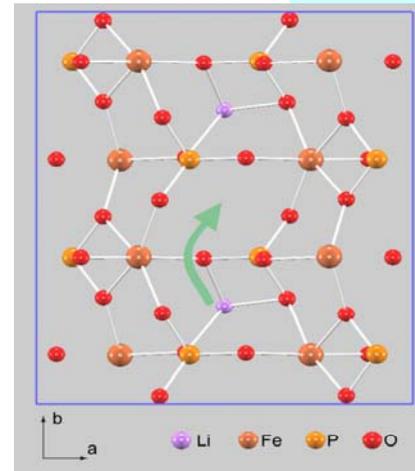


20

拡散定数 LiFePO_4

$v : 7.8 \times 10^{12} / \text{s}, \Delta E : 0.42 \text{ eV}$

materials	PHASE	文献値
LiFePO_4	2×10^{-10}	a) 7×10^{-16} b) 1×10^{-15} c) 2×10^{-14} d) 8×10^{-14} e) 1×10^{-9}

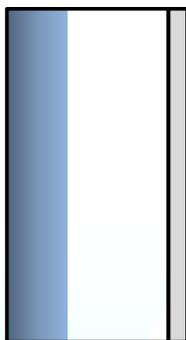


- a) C. K. Park, S. B. Park, S. H. Oh, Ho Jang and W. H. Cho, Bull. Korean Chem. Soc. **2011**, vol. 32
- b) A. Kumar, R. Thomas, N. K. Karan, J.J.Saavedra-Arias, K. K. Singh, S. B. Majumder, M. S. Tomar, and R. S. Katiyar, J. Nanotec.. **2009**
- c) C. Wang and J. Hong, Electrochemical and solid-state Lett. **10** (3), A65 (2007).
- d) K. Striebel, J. Shim, V. Srinivasan, and J. Newman, J. Electrochem. Soc. **152** (4) A664 (2005).
- e) C. Quyang, S. Shi, Z. Wang, X. Huang, L. Chen, Phys. Rev. B **69** 104303 (2004).

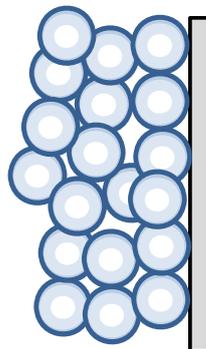
注) 電子移動についても不確定要素が多い。ABaSv1.0における LiFePO_4 の移動度は暫定パラメタ

電解溶液の正極への浸入

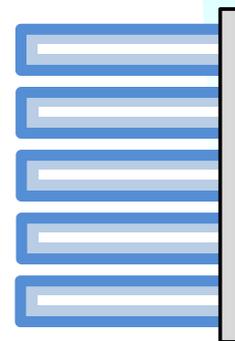
固体モデル(P=0)



粉体(P ≈ 0.3)



計算モデル



P(porosity): 空隙の体積比

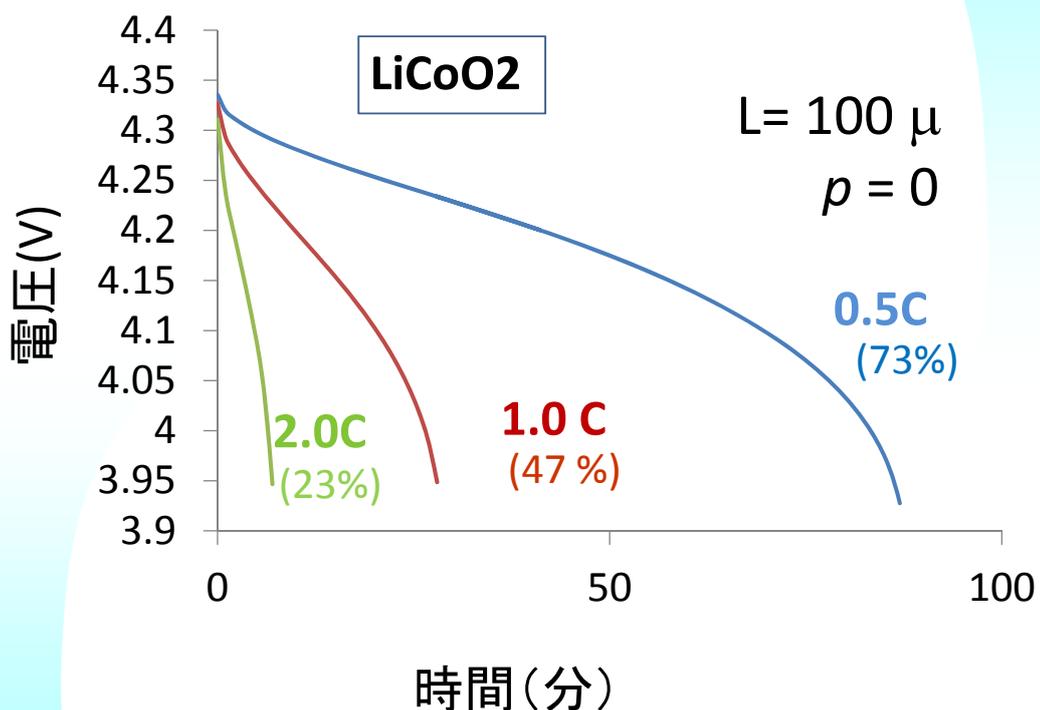
粒子サイズの効果 (接触面積) は浸入距離を導入することで定性的に対応

入出力: 電気特性

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	正極材料の物性定数: LiCoO_2 , LiFePO_4
abas.exe	ロード・モジュール
v_c.out	V_{emf} 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} , V_{R} 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
heat00.data	発熱結果, 温度解析への入力データ

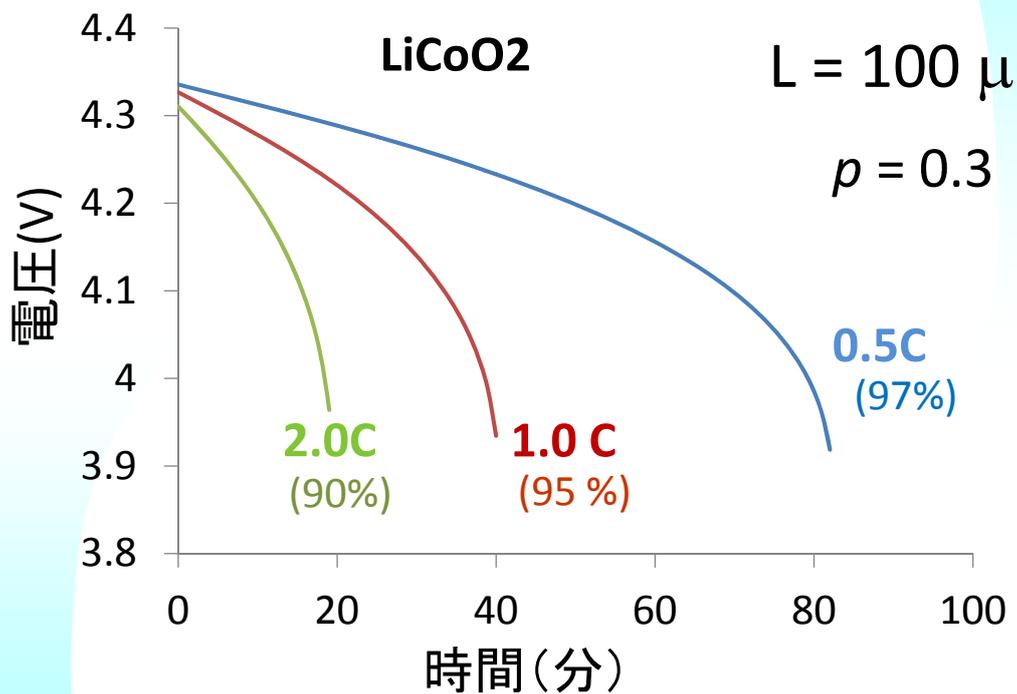
23

電流依存

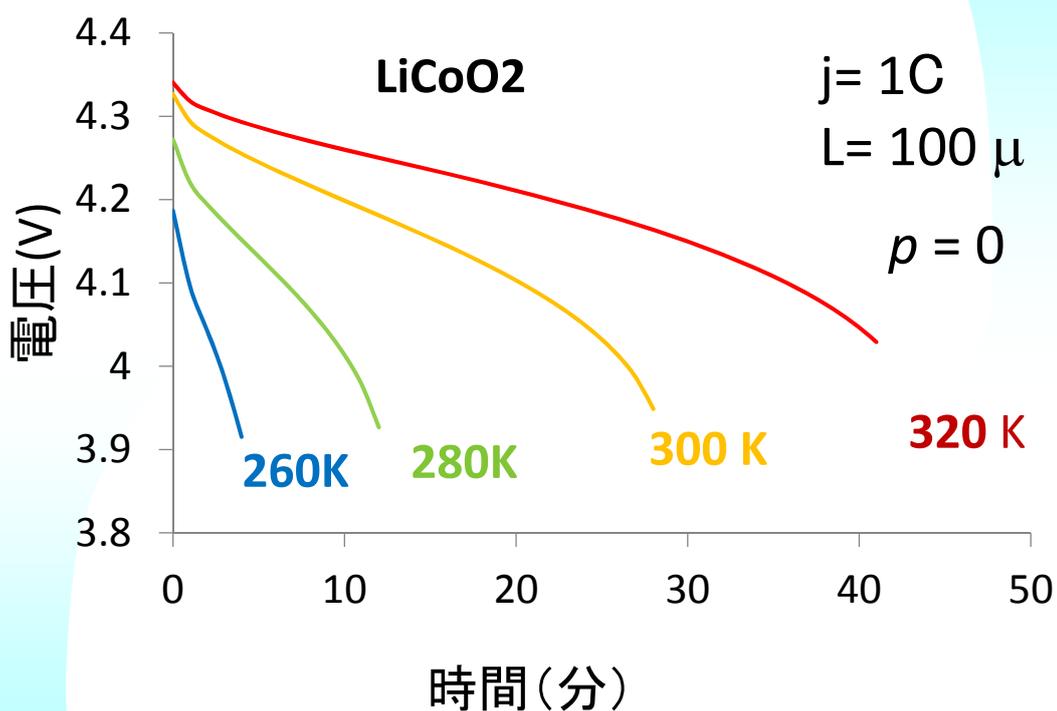


24

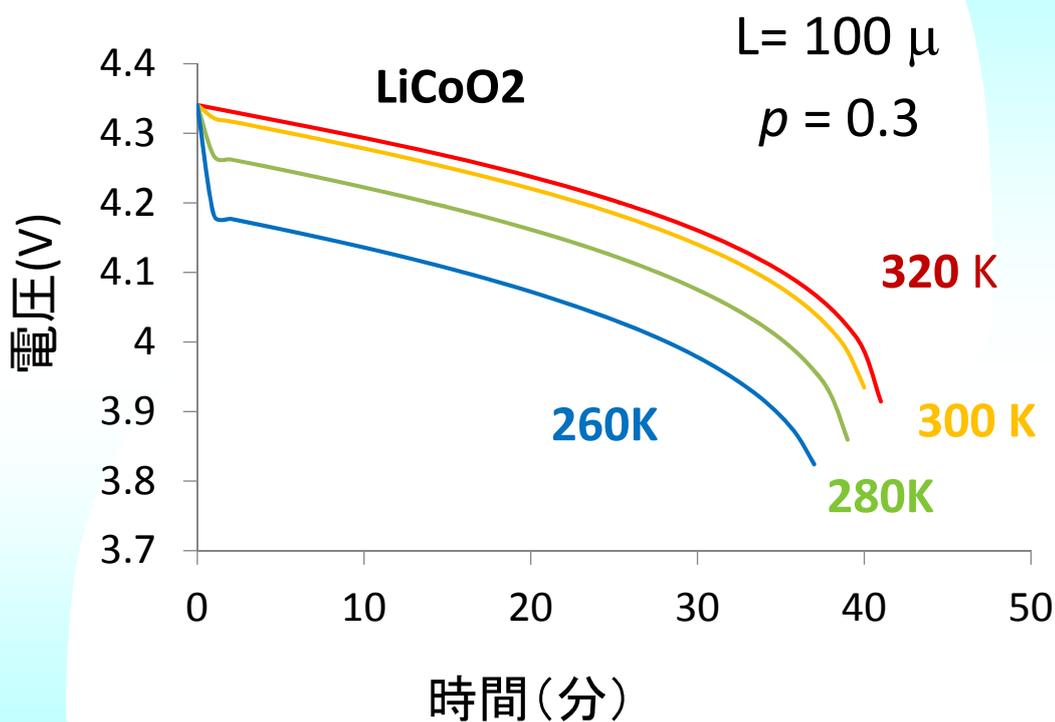
電流依存



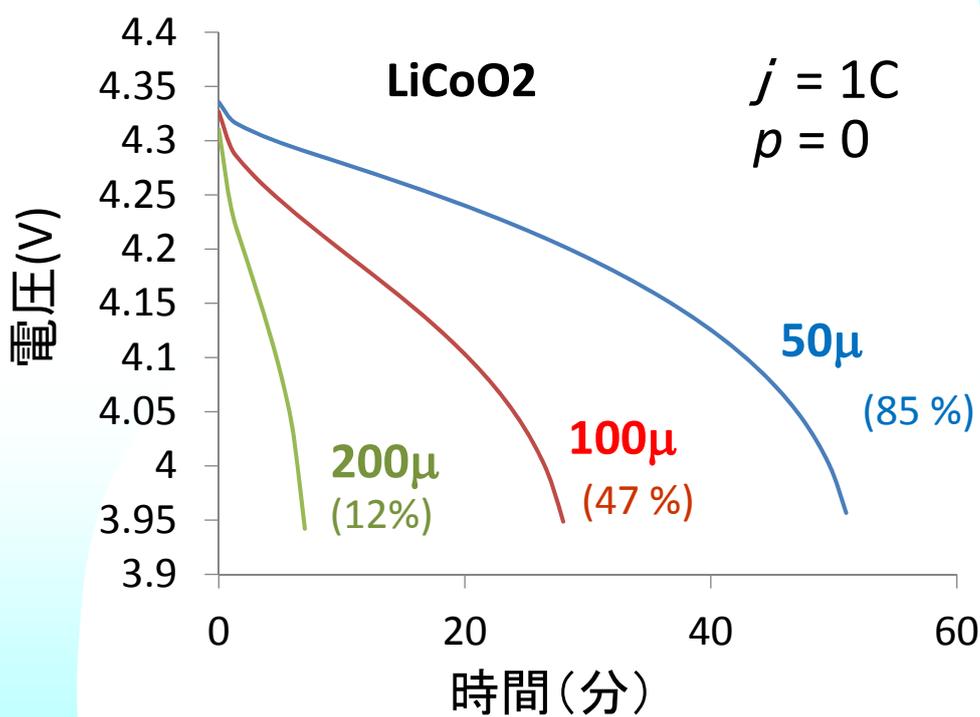
温度依存



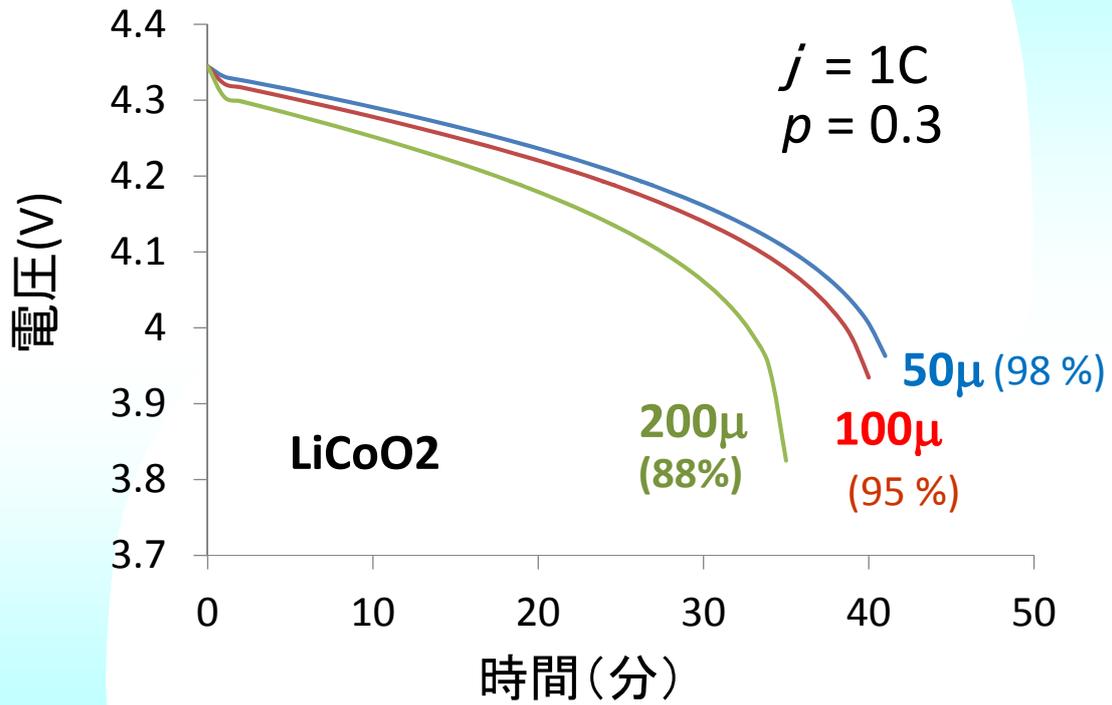
温度依存



膜厚依存

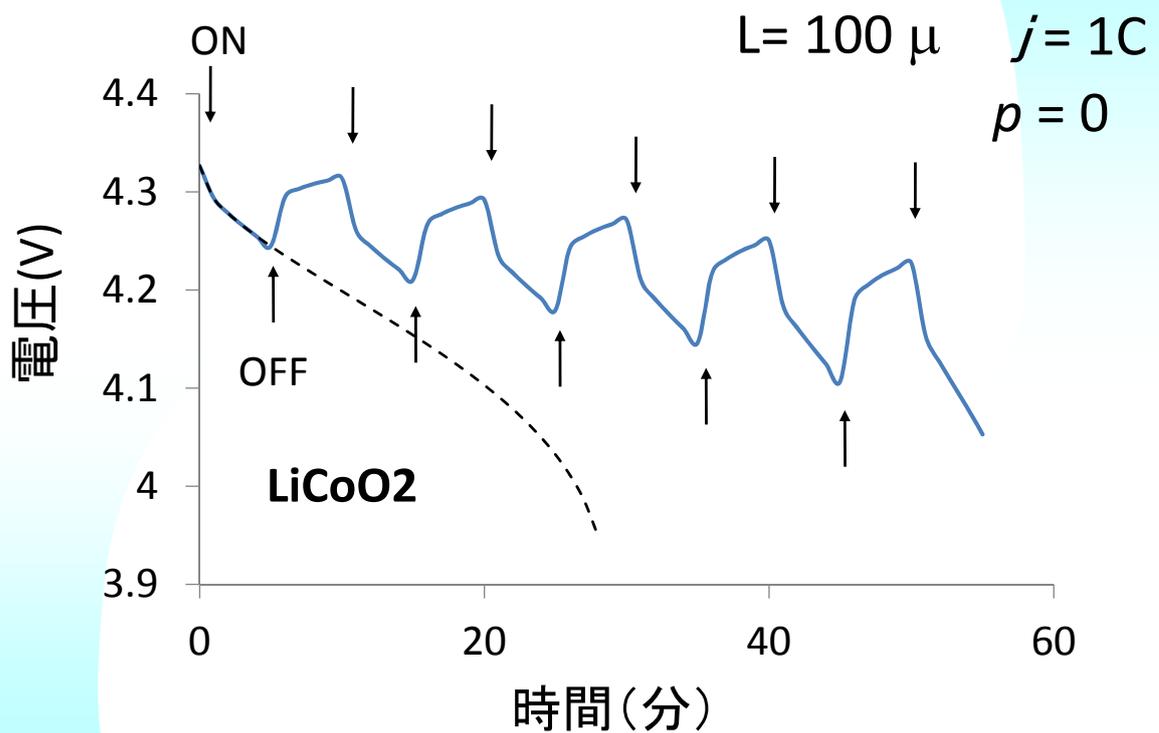


膜厚依存



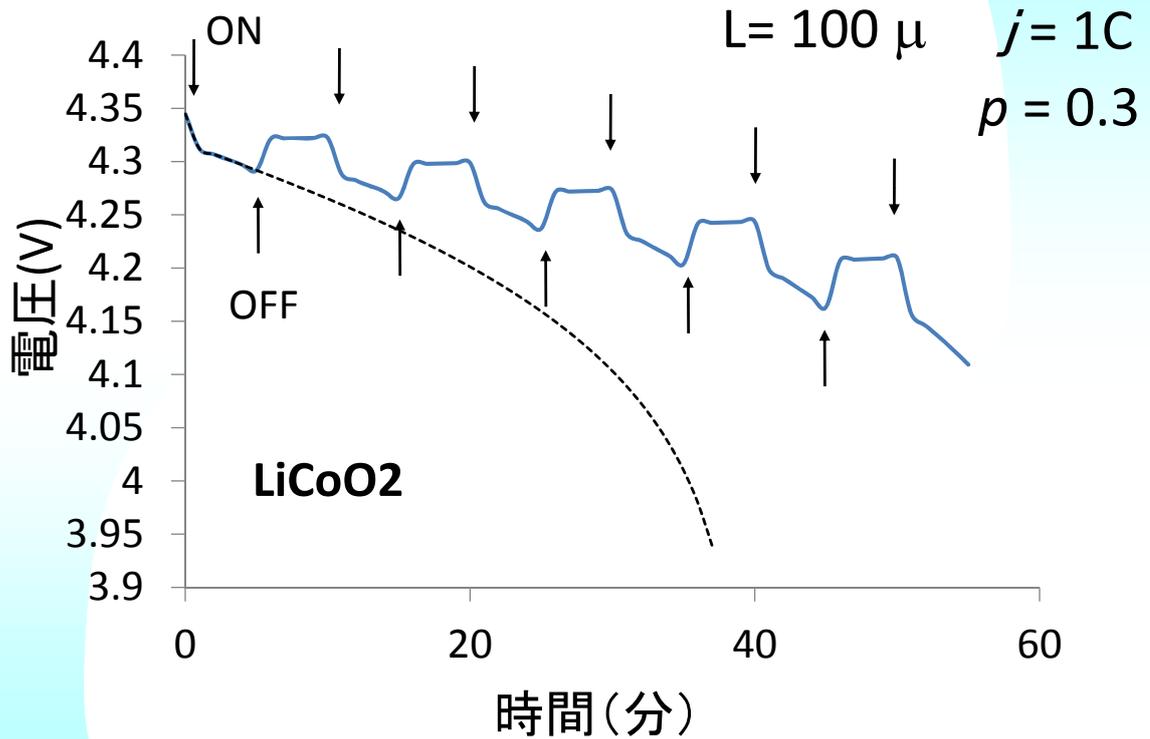
29

断続放電



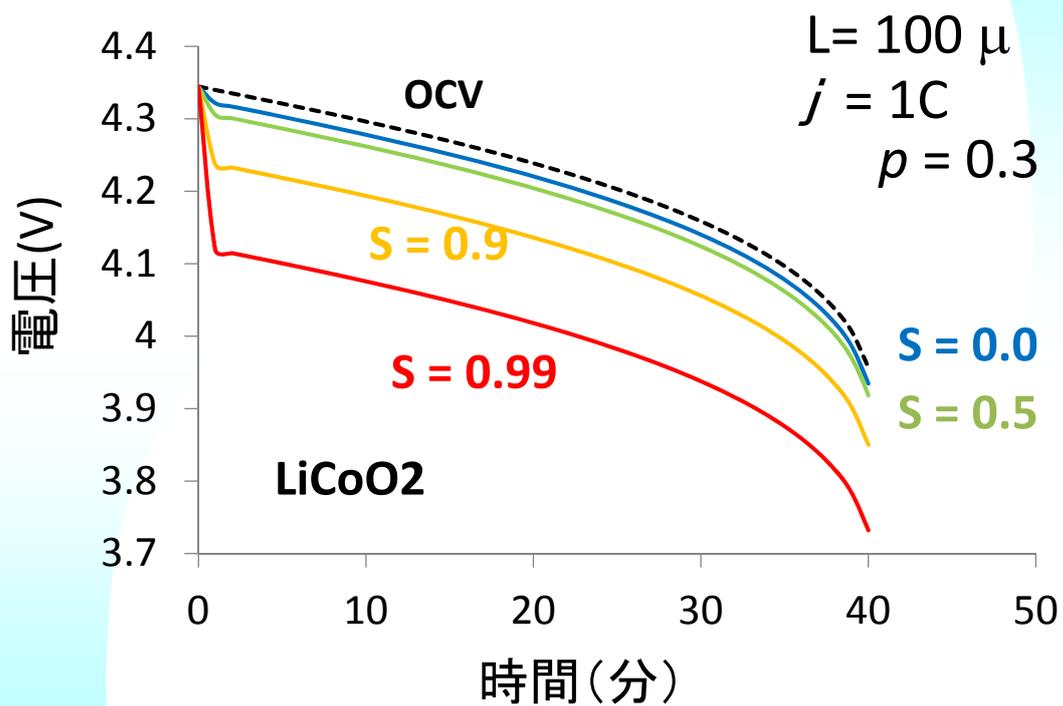
30

断続放電



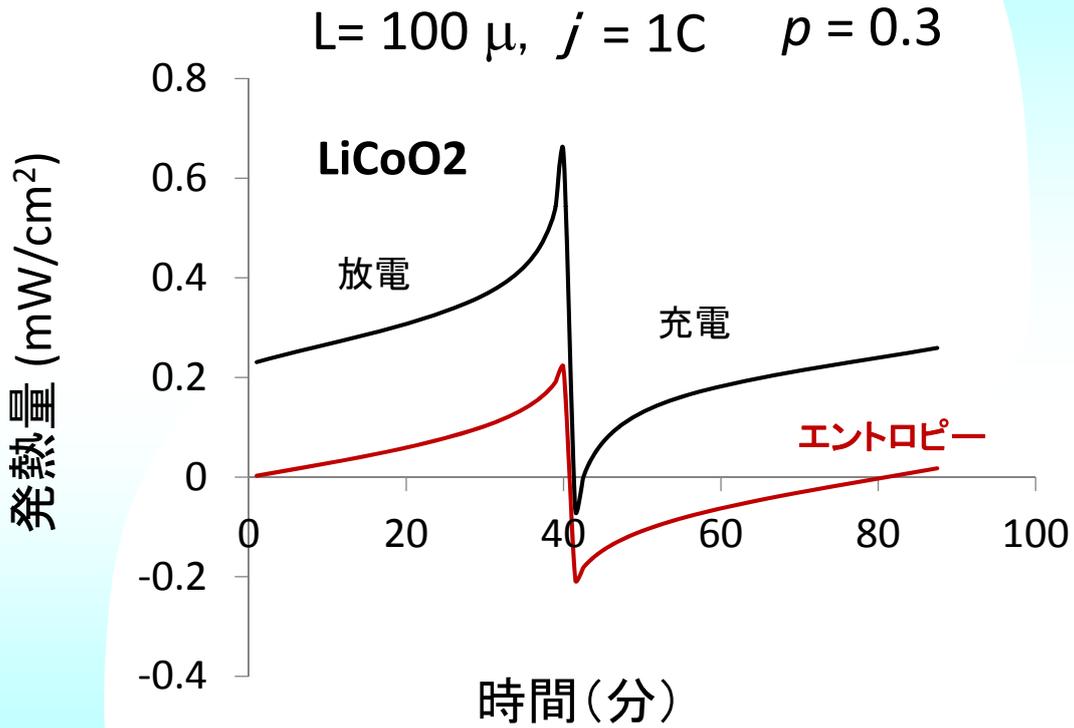
31

負極表面被覆膜 (SEI) の効果



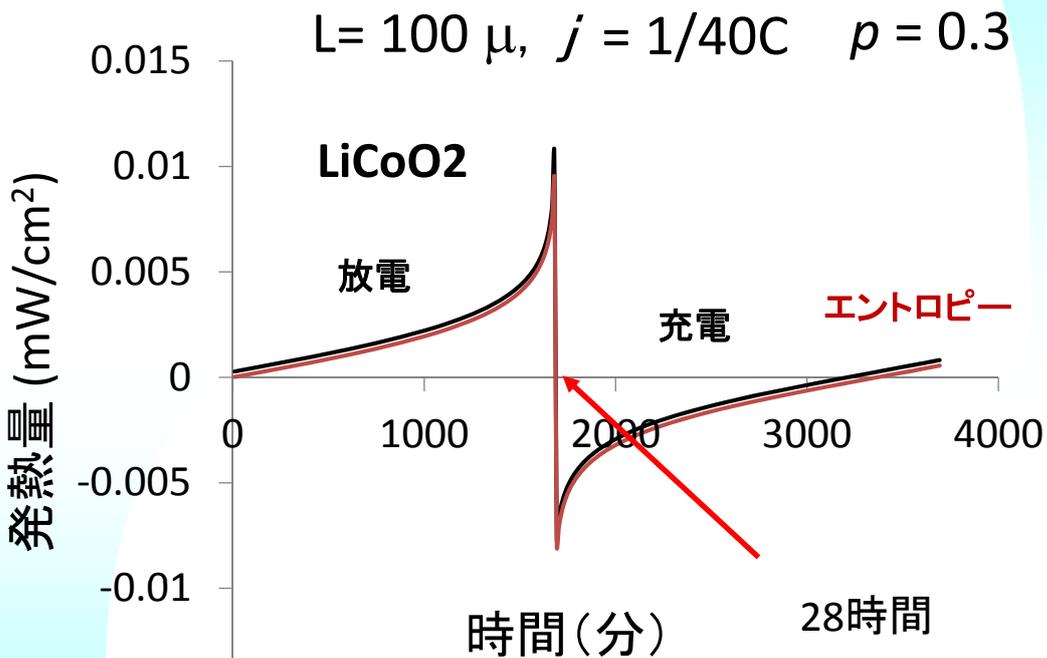
32

充放電時の発熱効果(1)



33

充放電時の発熱効果(2)



34

熱測定

円筒
直径1.8cm 長さ6.5cm

A 容量 1500mAh
電流 60mA

B 容量 1350mAh
電流 50mA

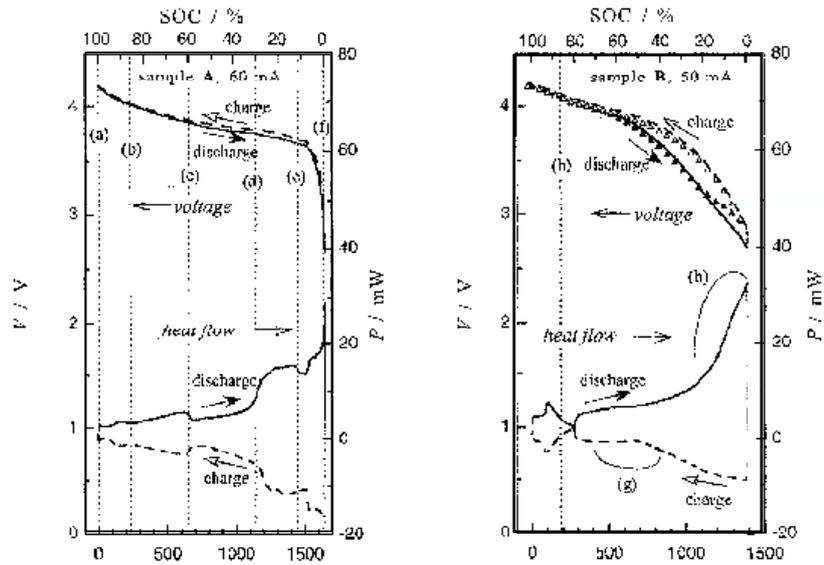


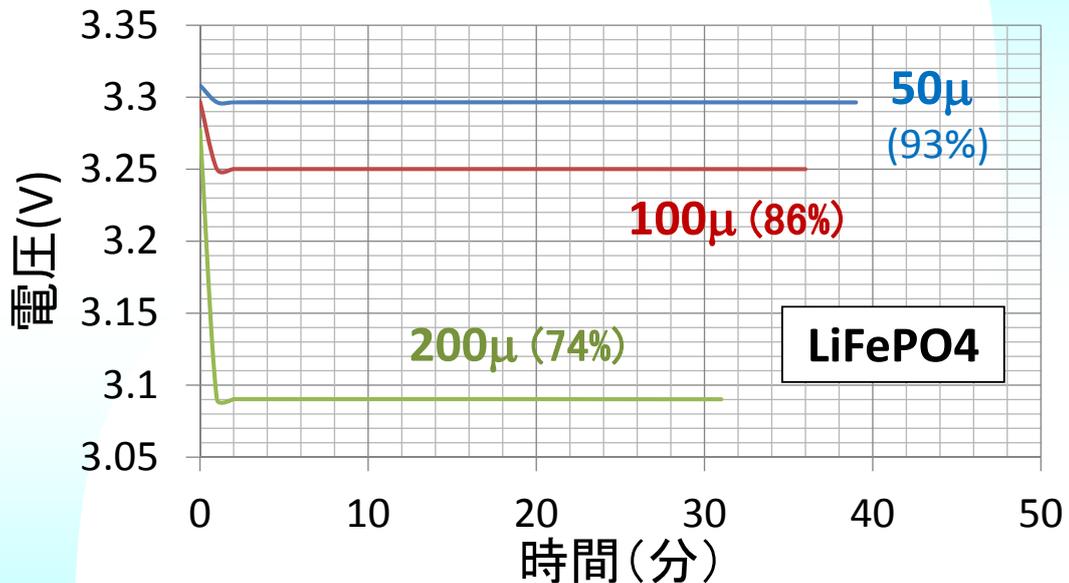
Fig.2 Voltage and heat generation curves during charge (broken line) and discharge (solid line) for lithium-ion cell sample A and B at 313 K. Current is constant at 60 mA for sample A and 50 mA for sample B. Open and closed triangles (Δ , \blacktriangle) in sample B are open circuit voltage measured during intermittent charge and discharge, respectively.

斎藤喜康 「リチウムイオン電池の充放電時の熱挙動」、Netsu Sokutei **30** (1) 18-24, 2003

膜厚依存

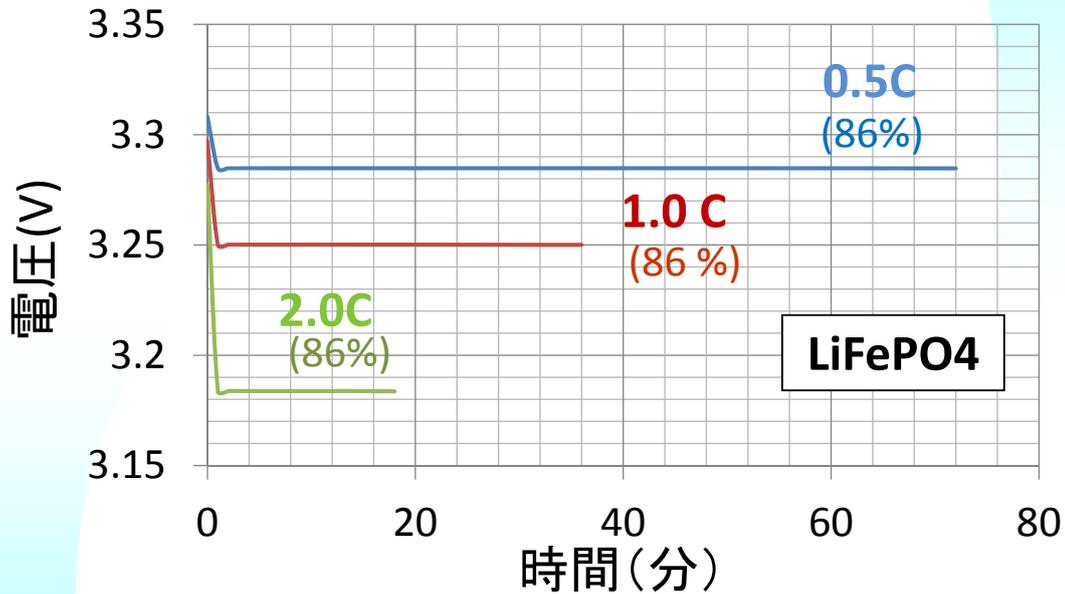
$j = 1C$

$p = 0.3$



電流依存 (1)

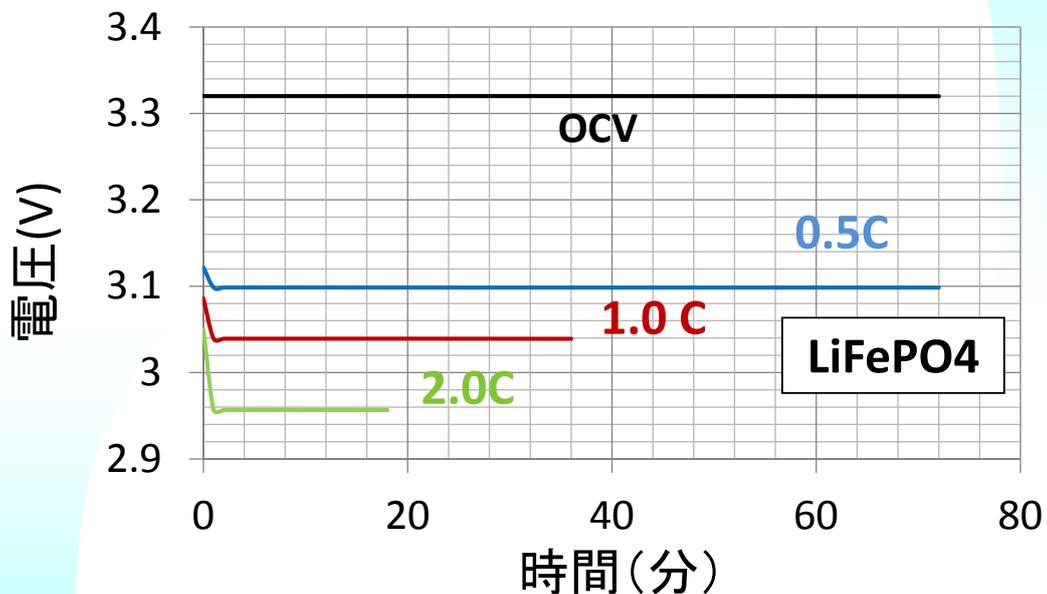
$L = 100 \mu$ $p = 0.3$



37

電流依存 (2)

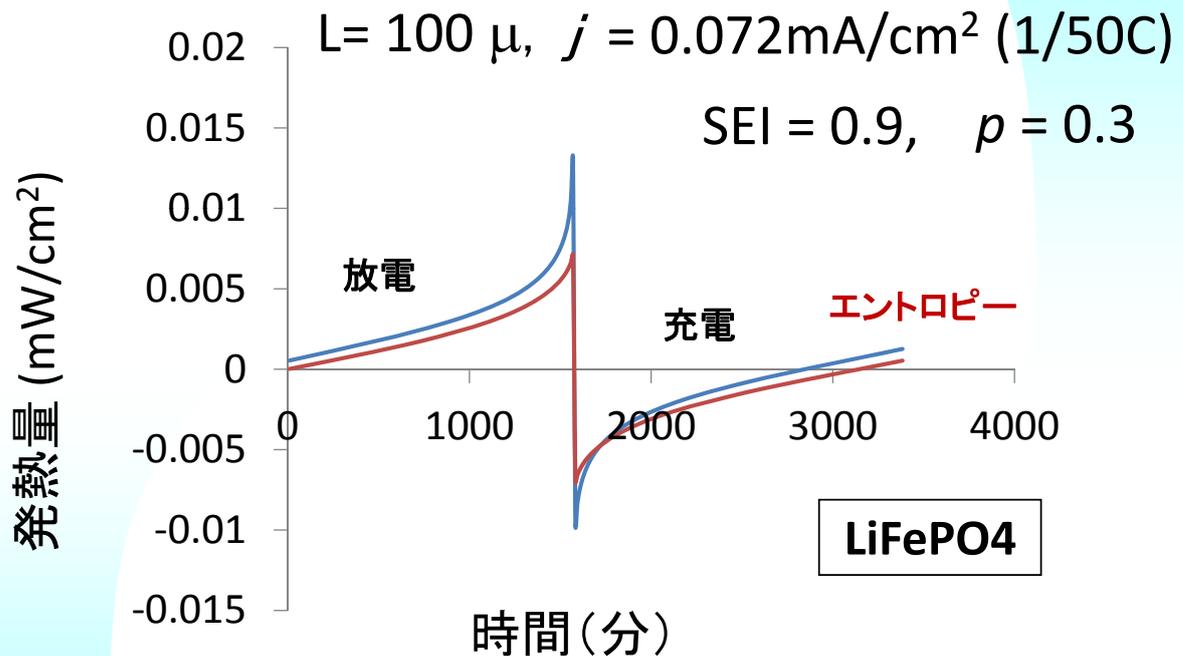
$L = 100 \mu$ $p = 0.3$ $SEI = 0.99$



- ・ 電圧降下の電流値依存よりSEI被覆率の診断可能

38

充放電時の発熱



39

主な電池解析ソフトウェア

1. Dualfoil (California Univ. J. Newman)
2. Simplorer (アンシス・ジャパン)
3. Battery Design Studio (BD LLC, CDアダプコ)
4. ComSol (comsol. Inc)
5. Advance/BatteryDesignSystem (アドバンスソフト)

ABaS の特徴: SEI 効果の解析可

40

入出力 : 電池の3次元温度分布

ファイル	機能
heat0n.data	電池の形状パラメタ: n = 1,3
heat.pre	—
Heat.post	—
heat0n.exe	メッシュ生成用ロード・モジュール
heat.cnt	
heat.msh	—
Hecmw_ctrl.dat	—
abas_heat.exe	発熱計算用ロード・モジュール
Heat.vis.post000k.inp	各種出力データ: k = 1,.....

ボックス型電池の発熱分布

