

リチウムイオン電池の充放電発熱分布のモデリングと実測検証

リチウムイオン電池の開発において、充放電時の発熱と温度管理が重要になっている。本稿では、電池の電極体内部の充放電電流分布・発熱分布を考慮しつつ計算負荷を低減した電池の発熱・伝熱シミュレーションのモデリング方法を解説し、解析例を紹介する。



技術本部
エンジニアリングメカニクス事業部
CAE・実験評価部
山上 達也



技術本部
エンジニアリングメカニクス事業部
CAE・実験評価部 解析技術室
高岸 洋一

B-1 概要

リチウムイオン電池の充放電時の発熱・温度上昇のモデリングについて、電極の材料と設計値の詳細が不明でも、放電特性などの各種実測データを入力値として発熱量分布を計算する近似モデルの開発を行った。本モデルは物理モデルを基本として簡略化したため計算負荷を減らしながらも、よく用いられる等価回路によ

る発熱モデルとは異なり、電気化学反応速度式を解析し、また、タブ位置を考慮した電極体内部の発熱量分布を得られる。このような発熱モデルを基に、3次元的な電池内部の温度分布を解析し、弊社試作ラミネート型電池の放電時の発熱量(温度上昇)の測定結果との比較を行い、モデルの妥当性の検証を行った^{*1)}。

B-2 モデリング

1-1 方針

リチウムイオン電池の充放電時の発熱・温度上昇のモデリングには、いくつかのアプローチがある。最も簡易な方法として、実測の過電圧から発熱量を見積り、温度上昇を予測できるが、この手法では均一発熱とするため電極体内部の発熱量分布は得られない。

一方、詳細モデルとして、Newmanモデル^{*2)}などの物理モデルを用いたLi輸送と充放電解析から、電極体の発熱量分布を解析可能であるが、電極の材料や設計値の詳細(電極厚み、空孔率、活物質径等)

を知る必要があり、入力データの収集が困難な場合がある。

ここで紹介するモデルは、電極からの充放電発熱量計算モデルはNewmanモデルを基本とするものの、電池内部の詳細なパラメータは不明とするため、実測のOCV(開回路電位)曲線や充放電曲線を用いて、正負極の電位・電流密度、反応電流密度の分布を解き、2次元モデル化した電極面でのジュール熱・反応熱を算出する。第1表、第2表に、物理モデル(Newmanモデル)と本稿の近似モデルの支配方程式と解析する物理量を比較する。

第1表 各モデルの支配方程式

		Newmanモデル	近似モデル
固相	Li濃度分布	○ 拡散方程式	△ SOCの電極面分布のみ解析。
	電位分布	○ Poisson方程式	○ 固相の電気伝導率・体積比率を未知数と想定。 ・集電箔電位をPoisson方程式で解き、固相電位に等しいと仮定。
	界面反応	○ Butler-Volmer式	○ 交換電流密度は未知数。→反応電流の面積分値が全電流値に等しいことから逆算。
液相	Liイオン濃度	○ 拡散方程式	△ 均一濃度勾配近似
	電位分布	○ Nernst-Planck式	○ 正負極間(厚み方向)の液相電位差をOhmの法則を用いて計算。

第2表 各モデルで計算する物理量

	Newmanモデル (厚み方向1次元の場合)		近似モデル	
	厚み方向	面方向	厚み方向	面方向
固相電位	○	×	×	○
液相電位	○	×	○ (電位差)	×
過電圧	○	×	×	○
電流密度	○	×	×	○
固相Li濃度(SOC)	○	×	×	○
液相Liイオン濃度	○	×	×	×

参考文献

- *1)
第54回 電池討論会、岡田、高岸、山上、2013年10月、大阪
- *2)
J. Newman et.al, J.Electrochem. Soc. 141 (1994) 1-10

1-2 電極電位分布と反応電流分布の解析方法

電極の電位分布は2次元の電極シート上でオームの法則(ポアソン方程式)により解析する。

$$t\sigma\left(\frac{\partial^2\phi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\phi}{\partial y^2}\right)=i_{\text{reac}}$$

ここで、 ϕ は電極電位分布、 σ は集電箔の電気伝導率、 t は集電箔の厚み、 i_{reac} は反応電流面密度である。電気化学反応電流密度は、Butler-Volmer式を用いる。

$$i_{\text{reac}}=t_s\beta i_0\left[\exp\left(\frac{0.5F\eta}{RT}\right)-\exp\left(-\frac{0.5F\eta}{RT}\right)\right]$$

ここで、 t_s (電極合材厚)、 β (比表面積)、 i_0 (交換電流密度)である。これらは、本モデルでは、未知数であり、反応電流密度の面積分値が全電流値に等しいことから、正負極のおおのの係数 $t_s\beta i_0$ を逆算する。

正負極の過電圧 η_p, η_n は、おおの、

$$\begin{aligned}\eta_p &= \phi_p - U_p - \phi_{l,p} \\ \eta_n &= \phi_n - U_n - \phi_{l,n}\end{aligned}$$

と書ける。ここで、正負極の固相電位 ϕ_p, ϕ_n 、液相電位 $\phi_{l,p}, \phi_{l,n}$ 、開回路電位 U_p, U_n である。

正負極間の電圧を ϕ 、電池の開回路電位を U_{OCV} と置くと、正負極間の過電圧の合計は、

$$\eta_p - \eta_n = (\phi - U_{OCV}) - \frac{t_{\text{avg}}}{\sigma_l} i_z$$

と書かれる。ここで、右辺第2項は、液相での電位変化であり、液相のイオン伝導度 σ_l 、充放電電流密度 i_z 、電極間厚み t_{avg} を用いて考慮する。以上のことから、正負極のおおのの過電圧は、

$$\begin{aligned}|\eta_p| &= a\left(\phi - U_{OCV} - \frac{t_{\text{avg}}}{\sigma_l} i_z\right) \\ |\eta_n| &= (1-a)\left(\phi - U_{OCV} - \frac{t_{\text{avg}}}{\sigma_l} i_z\right)\end{aligned}$$

と配分する。

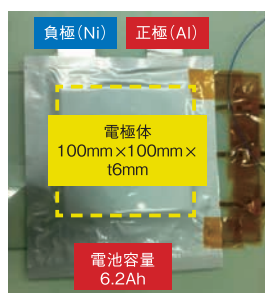
a は、Butler-Volmer式の係数と同様に、本モデルでは未知数であり、反応電流密度の面積分値が全電流値に等しいことと、電極面上の同じ点では、正負極の反応電流密度が等しいことから決定される。

このように算出された電極からの発熱量分布を用いて、3次元熱伝導方程式より伝熱計算を行い、温度分布を得る。なお、モデリングと解析はCOMSOL Multiphysics™で行った。

B-3 解析条件

シミュレーションおよび実測試験に用いる電池は、第1図に示す、正極Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂、負極グラファイト、電解液(1M LiPF₆ / EC:DEC=1:1vol)

第1図 実測試験用 試作ラミネートセル(6.2Ahr)



で構成した、正極17枚、負極18枚の弊社試作のラミネート型電池(6.2Ah)とした。充放電時における電極体の温度測定は、電極体中間層および最外層にそれぞれ3点(合計6点)に熱電対を装着して実施した。

第3表に、必要な入力パラメータを、Newmanモデルと比較する。電極の材料や設計値の詳細は不要であるが、実測の充放電曲線、OCV曲線、および、集電箔、電極合材、セパレータの厚みは必要である。

電極体の熱物性(密度、比熱、熱伝導率)は、別途、測定評価した。

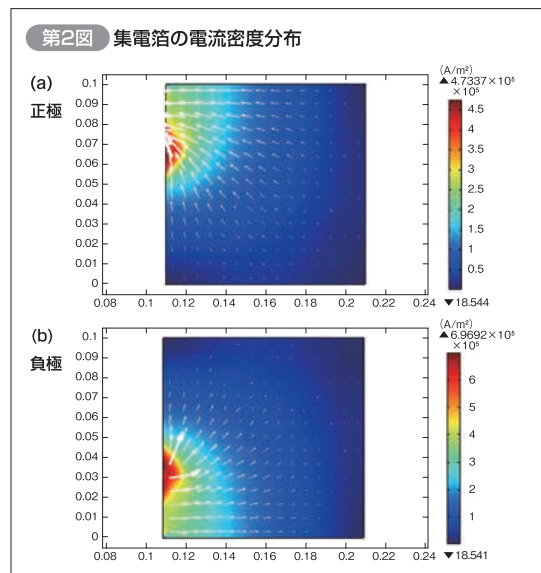
ここでは、1CのSOC100%⇒0%の放電解析での発熱・温度分布解析を実施し、実測結果と比較検証する。

第3表 必要な入力パラメータ一覧(物理モデルとの比較)

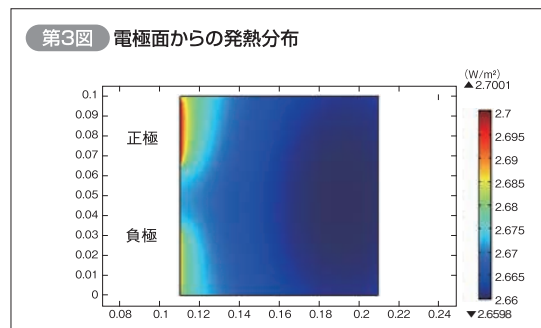
		近似モデル	Newmanモデル
集電箔	電気伝導率	○	○
	厚み	○	○
電極体	電気伝導率		○
	厚み	○	○
	活物質径	—	○
	空孔率	—	○
	拡散係数	—	○
	反応速度定数	—	○
	最大Li濃度	—	○
	初期Li濃度	—	○
セパレータ	厚み	○	○
	空孔率	—	○
電解液	拡散係数	—	○
	塩濃度	—	○
	イオン伝導度	○	○
	輸率	—	○
開回路電圧		○	○
放電曲線		○	
電池容量		○	○

B-4 解析結果

第2図に、集電箔に流れる電流密度分布を示す。負極タブから入った電流は、徐々に減少する。充放電の反応電流となり正極側へ向けて電極の厚み方向に流れるためである。正極側に達した反応電流は、正極集電箔を正極タブへ向けて流れる。



第3図に、電気化学反応熱とジュール発熱を合わせた電極面の発熱密度分布を示す。タブ近傍からの発熱が大きくなる。

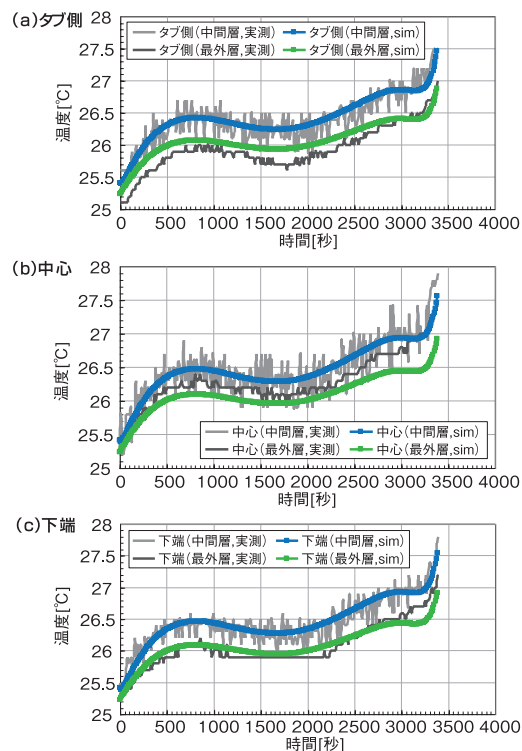


第4図に、電極の最外層と中間部の温度、各3点(タブ側、中心、下側)の経時変化について、シミュレーション結果と実測結果を比較する。シミュレーション結果は、電極の最外層と中間部の温度差、また、温度の経時変化における変動の、詳細な挙動をほぼ再現している。

第5図に、1C放電終了時の温度の値を比較する。温度は、電極体表面、電極体中間層ともに、中央部がもっとも高温となり、続いて、下端、タブ側の順に、高温となる。タブ近傍からの発熱量が多いにもかかわらず、電極体の中心温度が大きくなるのは、蓄熱性の影響である。また、タブ側の温度が低くなるのは、タブからの放熱による熱引きの影響と考えられる。

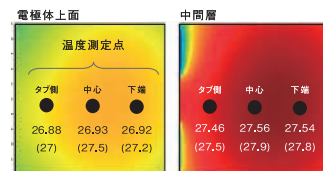
本稿では、電極体の放電発熱・伝熱連成解析を、実測の放電曲線等を用いることで、電極材料や設計値の詳細な情報がなくても、計算負荷を低減し解析可能な近似モデルを提案し、試作電池の1C放電過

第4図 電極の最外層(緑線)および中間層(青線)の温度の経時変化



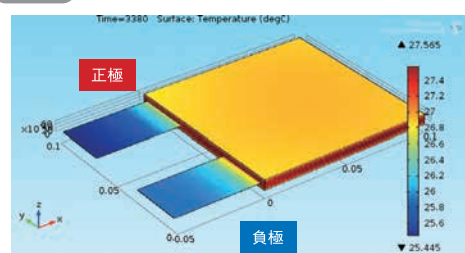
これらの温度の大小関係は、第5図に()で示した、実測の温度の大小の関係とも一致している。

第5図 1C放電終了時の測定点の温度のシミュレーション結果と実測値の比較 ()は実測値。単位: °C。



第6図に、放電終了時の電極体とタブの表面温度分布を示す。正負極タブを通じて放熱するため、タブの温度が低い。また、本試作電池では、負極タブ(Ni)は電気伝導率が低いいため正極よりも温度が高めとなっている。

第6図 放電終了時の電極体とタブの表面温度分布



程に適用し、電極体の厚み方向、および、タブとの位置関係を含む面方向の実測の温度分布を良好に再現した。今後、様々な充放電パターン、巻回電極、などでの実測検証を続ける。