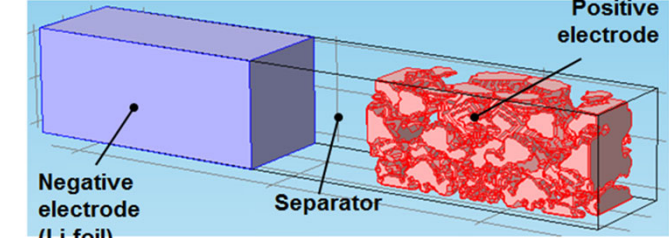


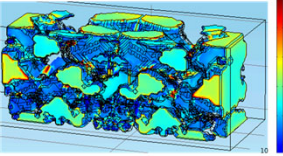
3次元凝集モデル

電極内のメソスケール(およそ10~100 μm)における現象の予測は、電極開発に大きく貢献します。当社では、充放電特性や膨張による応力状態の予測モデルの開発を進めております。下には実際の3次元構造を用いた事例、右には粒子パッキング法にて再現した人工構造を用いた事例をそれぞれ示します。

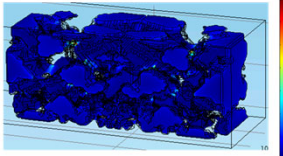
FIB-SEMにより取得した3次元構造



固有ひずみ分布



ミーゼス応力分布



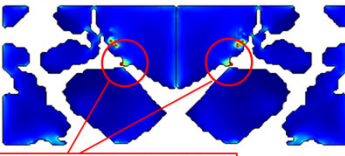
Liの濃度拡散に比べ、応力緩和が非常に速いと仮定。

$$\sigma = C(\varepsilon - \varepsilon_L)$$

$$\varepsilon_L = \frac{\varepsilon_{\max}}{C_{\max}} C$$

ヤング率: 70 [GPa] *1
ポアソン比: 0.3 (仮定)
体積膨張率: 0.03 *2

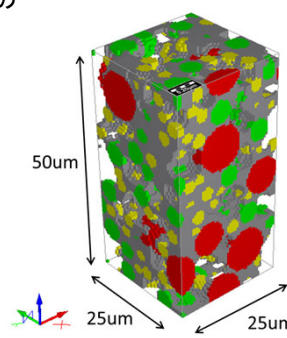
厚み方向スライス



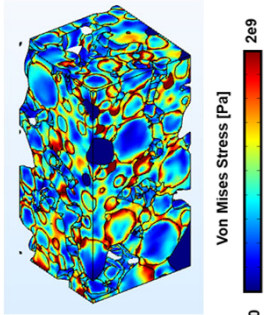
微小突起部で高い応力

粒子パッキング法により再現した人工構造

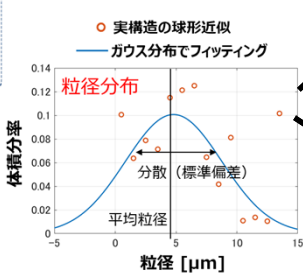
Si系の負極合剤



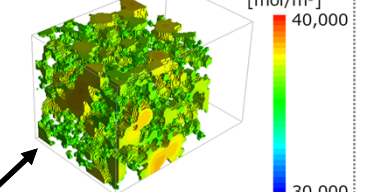
ミーゼス応力分布 (SOC = 100%想定)



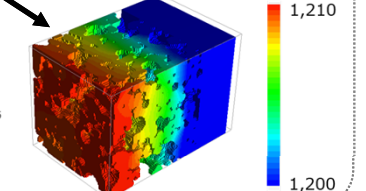
実際の粒度分布に基づいた人工構造



活物質Li濃度分布



電解液Li濃度分布



断面SEM像を用いた疑似3次元モデル

上記で示した3次元構造モデルは詳細な予測ができるものの、計算コスト低減のために対象とする空間範囲が限られ、代表構造の選び方が結果に大きな影響を与えてしまうことが課題となります。そこで、当社独自の手法として、2次元構造モデルをベースに3次元的な接続も考慮する疑似3次元モデルを開発しました。この手法により、従来では実現できなかった広範囲の予測が可能となります。

固液界面反応: Butler-Volmer eq.

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{\alpha F}{RT} \eta\right) \right]$$

液相電位: Nernst-Planck eq.

$$\nabla \cdot \left[-\sigma_i \nabla \phi_i + \frac{2\sigma_i RT}{F} (1 - t_{+i}) \nabla \ln c_i \right] = i_{\text{net}}$$

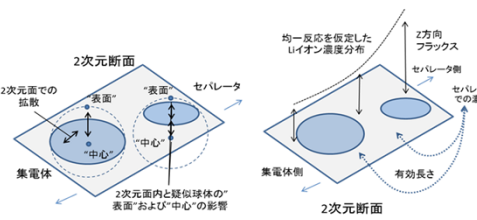
固相Li拡散: Diffusion eq.

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = \nabla \cdot (-D_s \nabla c_s)$$

応力分布

$$\mathbf{f}_i = \mathbf{\kappa}_i \mathbf{u}_i$$

紙面奥行き方向の予測



活物質内の拡散方程式

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = D_s \nabla^2 c_s + \frac{q_{\text{surf}} - q_{\text{center}}}{r}$$

2次元断面内の物質収支
疑似球体の"表面", "中心"から物質収支

電解液領域の質量保存則

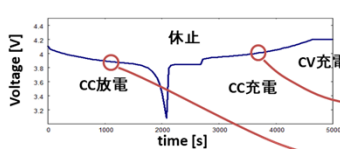
$$\frac{\partial c_L}{\partial t} = D_L \nabla^2 c_L + D_L \frac{c_L - c_L^0}{l^2}$$

2次元断面内の物質収支
3次元バスを模倣した物質収支

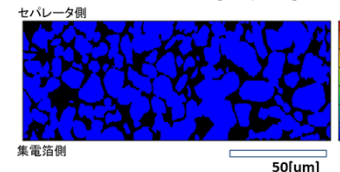
cs: Li濃度, Ds: 拡散係数, r: 疑似球体半径

cl: Li-イオン濃度, DL 拡散係数, l 有効長さ

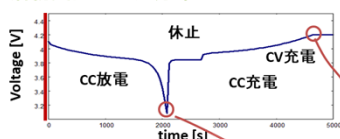
活物質内のLi濃度分布



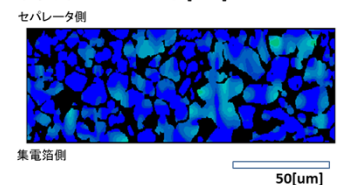
活物質内のLi濃度分布 [mol/m³]



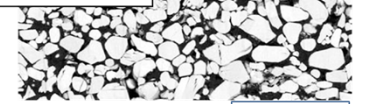
活物質内の応力分布



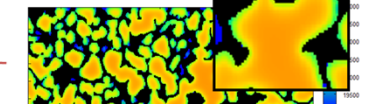
活物質内の応力分布 [GPa]



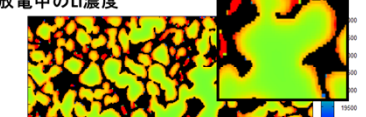
2D-SEM image



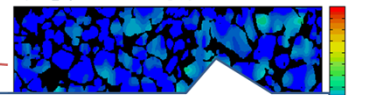
CC充電中のLi濃度



放電中のLi濃度



CC充電中のミーゼス応力



Li濃度

応力

