

C

車両走行を想定したリチウムイオン電池モジュールの劣化シミュレーション

近年、電気自動車やハイブリッドカー(EV/HEV/PHEV)にリチウムイオン電池(LIB)が採用されていることから、車両走行条件における高精度のLIB劣化予測に対する関心が高まっている。

これまでは、充放電特性を抵抗とキャパシタからなる単純な等価回路によって表現し、サイクル数や日数の関数として、それらのパラメータを変化させることで劣化傾向を再現する方法が広く用いられてきた*1)。その一方、劣化した電極の詳細な分析・観察により、負極カーボン/グラファイト表面には複数種類のSEI(Solid Electrolyte Interface)膜が劣化ステージに応じて発生することや、自動車用の代表的な正極材料であるNCM(LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂)では活物質表面の構造転移が進行すること、充放電にともなって集電体・電極間に亀裂が発生することなどが明らかとなっており*2)、これらの劣化メカニズムを適切にモデル化した精緻な劣化シミュレーション技術が求められている。

このような要望を背景として、当社ではLiイオンの反応・輸送方程式をベースとした複数組成の不動態SEI膜成長、正極活物質表面の構造転移、および電極・集電体間の剥離それぞれを考慮した「多因子劣化モデル」を開発した。本稿では、一例として当社試作電池を対象とした劣化モデリング、および典型的なモジュール構成における車両走行条件下の劣化予測シミュレーションについて紹介する。



技術本部
機械・プロセスソリューション事業部
CAE・実験評価部
たかぎし よういち
高岸 洋一



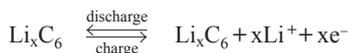
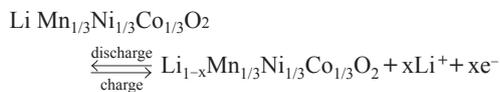
技術本部
機械・プロセスソリューション事業部
CAE・実験評価部
やまうえ たつや
山上 達也

C-1 計算方法

1-1

反応・輸送方程式に基づく充放電モデル

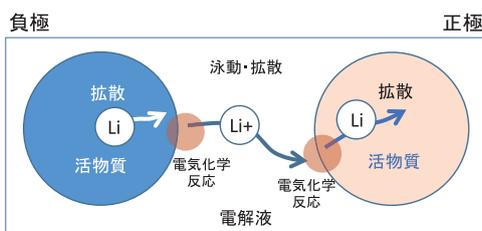
リチウムイオン電池では、Liの固液界面における活物質内への挿入・脱離反応および電解液中の泳動・拡散を通して、対極の活物質へ輸送されることで充放電が実現される。自動車用の代表的な正極NCM、負極グラファイトの場合、固液界面において



の反応が起こるとされる。

本モデルでは、これら一連のLiの反応・輸送過程について、正極・負極それぞれ1個の活物質で代表させる1粒子モデル*3)を採用した。すなわち、代表活物質内のLi輸送はFickの拡散方程式、固液界面では、Butler-Volmer式に基づく電気化学反応式、電解液中におけるLiイオン泳動・拡散はNernst-Planck式を用いて計算した。なお、活物質電位は場所によらず均一とした。1粒子モデルの概念図を第1図に、計算に用いる充放電パラメータの例を第1表に示す。

第1図 1粒子モデルの概念図



第1表 主な充放電パラメータの例

パラメータ	値
正極/負極活物質径 [um]	正極5.0/負極10.0
正極/負極空孔率	正極0.23/負極0.35
正極/負極固相拡散係数 [m^2/s]	フィッティングパラメータ
正極/負極反応速度定数 [m/s]	フィッティングパラメータ
正極/負極開回路電位	測定値
正極/負極固相電気伝導率 [S/m]	文献値*4)
電解液中の塩拡散係数 [m^2/s]	文献値*4)
電解液中のイオン伝導度 [S/m]	文献値*4)
電解液初期塩濃度 [mol/m^3]	1200

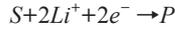
参考文献

- * 1) L.Gao et al.:IEEE TRANSACTION
- * 2) 坪田ほか:第55回電池討論会予稿集(2014), p.487
- * 3) G. Ning, et al.:Journal of Electrochemical Society, 151 (2004), A1584
- * 4) M.Doyle, et al.:Journal of Electrochemical Society, 143 (1996), 1890

- *5) P.Ramadass et al.:Journal of Power Source 123 (2003), 230
- *6) 山上、高岸:R&D神戸製鋼技報 Vo.64(2014),No.2, p.99

1-2 多因子劣化モデル

負極活物質表面上のSEI成長モデルは、Popovらのモデル*5)をベースとし、活物質表面に均一に被覆されると仮定した。電解質の分解反応(副反応)は、充電時においてつぎのように発生するとした。



ここに、S : 溶媒

P : 副反応生成物

固液界面では充放電反応であるButler-Volmer式に加え、充電時には副反応過電圧を駆動力とする線形の劣化副反応が下式に従って発生するものとした。

$$J_s = i_{0s} a 0.5 F \eta_s / RT$$

ここに、 i_{0s} : 副反応の交換電流密度

η_s : 副反応の過電圧

R : 気体定数

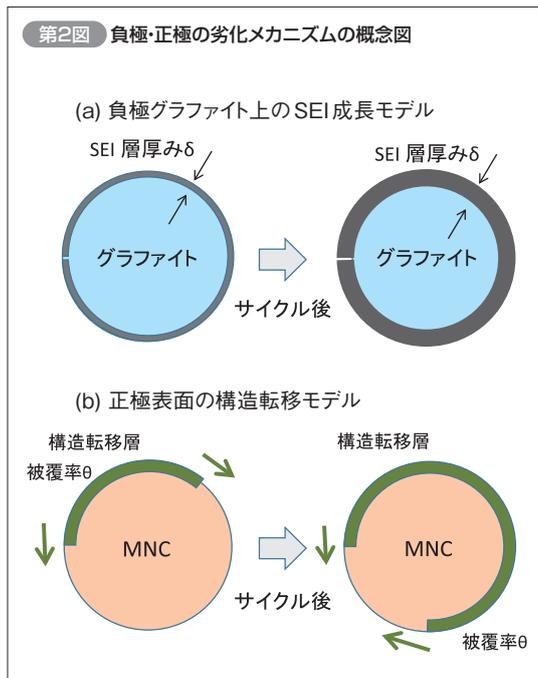
F : ファラデー定数

T : 温度

a : 比表面積

第2図(a)にSEI成長モデルの概念図を示した。SEI厚み δ の成長速度は副反応電流密度 J_s に比例し、副反応過電圧はSEI膜成長にともなって徐々に減少するものとした。また、充放電サイクルによる正味の容量低下は、SEI膜厚みから見積もった。なお、本モデルではそれぞれ電気伝導率の異なる2種類のSEI膜(無機物および有機物)を想定することで、実測の劣化挙動に対する予測精度を向上させた。

第2図 負極・正極の劣化メカニズムの概念図



代表的な正極活物質NCMでは、サイクル進行にともなって正極活物質表面の構造転移層が拡大し、結果として有効反応表面積が減少すると考えられる*2)。第2図(b)に示すように、本解析ではサイクルとともに一

定抵抗の構造転移層が活物質表面を被覆すると仮定し、1粒子で全体の割合を代表させた。ただし、構造転移層の被覆速度は、下式のように単純に非被覆率 θ に比例するものとした。

$$\theta = \kappa(1 - \theta) \quad R_p = R_{cubic} \theta$$

ここに、 κ : 比例定数

R_p : 被覆による抵抗値

なお、正極構造転移では抵抗因子のみ増加し、Liトラップは発生しないものとした。これら劣化計算に必要なパラメータ例を第2表に示した。

第2表 劣化モデルのパラメータの例

パラメータ(負極)	値
副反応過電圧, η_s [V]	0.03*
SEI電気伝導率(2種類), K_{se1}, K_{se2} [S/m]	フィッティングパラメータ
副反応交換電流密度 i_{0s} [A/m ²]	フィッティングパラメータ
パラメータ(正極)	値
構造転移層の抵抗, R_{cubic} [Ω]	0.28*
被覆速度 比例定数 κ [-]	フィッティングパラメータ

*Estimated value.

負極のSEI成長モデルや正極構造転移モデルを用いると、サイクル初期の劣化進行が早く、その後徐々に緩慢になる典型的なリチウムイオン電池劣化挙動を再現することが可能である。一方で、長期にわたる充放電サイクルを実施すると、あるサイクル数(または時間)を境に急激な抵抗増加が発生する場合がある。この場合、上記のような劣化モデルでは実測を再現することが困難となるため、これらに加えて活物質間または電解質・活物質間の亀裂進展を想定した電極剥離モデル*6)を用いることがある。このモデルでは、電極活物質は充電・放電状態による体積膨張率の差によって、電極活物質間または活物質・集電箔間に亀裂が進展し、電気的な接触が低下すると仮定する。亀裂長さ l がParis則に従って進展するならば、下式のように記述できる。

$$\frac{dl}{dn} = C_0 \Delta K^m$$

ここに、 ΔK : 応力拡大係数の変動幅

l : 亀裂長さ

n : サイクル数

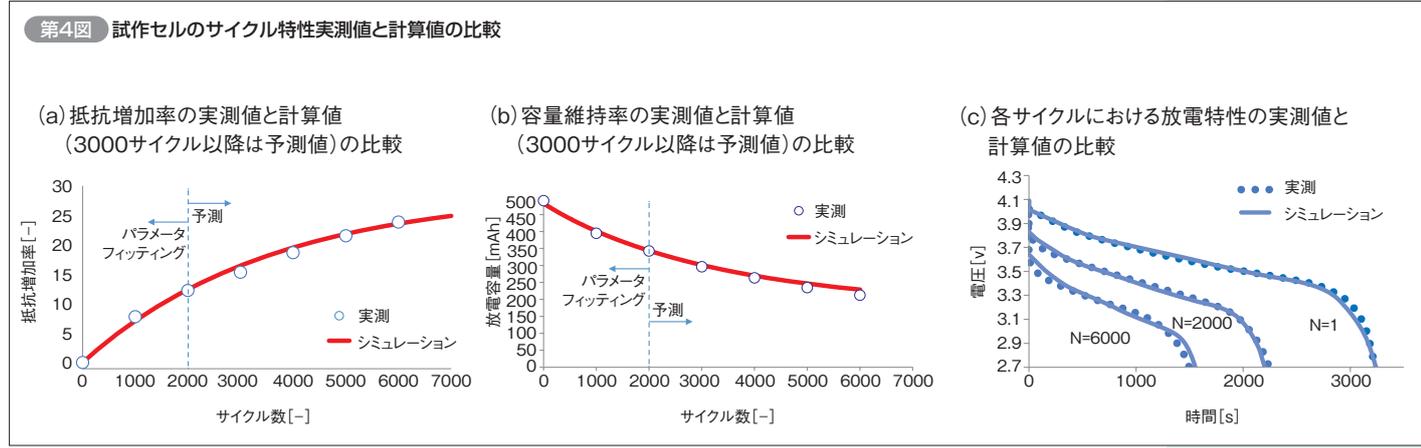
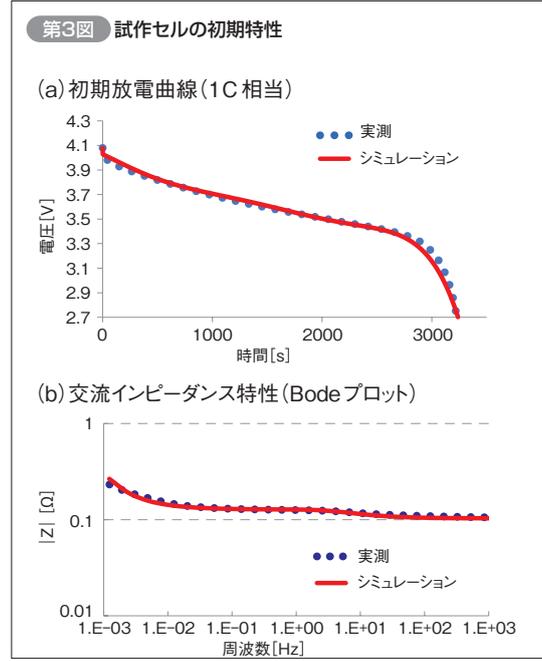
m, C_0 : 材料定数

しかしながら、本解析の対象とした試作電池のサイクル劣化試験では、後述(第4図)するように抵抗増加はサイクルとともに緩慢となり、サイクル途中からの急激な抵抗増加は見られなかった。そのため、本解析では結果として電極剥離モデルの寄与は十分小さく、無視できるものであった(電池の種類、条件などによっては電極剥離モデルの寄与が大きい場合も考えられる)。

C-2 各パラメータの決定と劣化挙動予測（単セル）

試作セル(正極活物質Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂/グラファイト、容量500mAh、積層ラミネートセル)25℃条件における初期放電曲線および交流インピーダンス特性を再現するよう、初期充放電パラメータを最小二乗法により決定した。初期放電曲線(1C)およびSOC100%時の交流インピーダンス(Bodeプロット)の比較を第3図に示した。決定したパラメータによって、実測の放電特性およびインピーダンス波形を良好に再現している。

抵抗増加率、容量維持率の実測値と計算値(3000サイクル以降は予測値)の比較を第4図(a)、(b)にそれぞれ示す。ここではサイクル初期から2000サイクルにおける容量維持率、抵抗増加率の実測値を再現するよう、逐次推定しながら正極・負極の劣化パラメータをそれぞれ決定している。また、各サイクル後の放電曲線の比較を第4図(c)に示した。2000サイクルまでの実測データに対してフィッティングした劣化パラメータを用いて、その後の6000サイクルまでの実測の挙動を良好に予測していることが確認された。



C-3 電池モジュールを想定した熱・劣化連成計算

セルを直列・並列に接続したモジュールでは、電池の自己発熱にともなう温度分布によって、セルの位置によって劣化進行が異なると考えられる。前節までに決定した初期特性および劣化特性を用いて、ここでは一例としてセルを9直列・3並列に配置した場合の各セルの劣化挙動を予測した(第5図(a)参照)。発熱量はジュール発熱のみとし、時々刻々のセル過電圧から下式のように見積もった。

$$Q_{ht} = \eta I$$

ここに、 Q_{ht} : 充放電にともなう発熱量
 η : 充放電時の過電圧
 I : 印加電流

電池セル内温度は均一とし、充放電にともなう発熱と周囲温度に依存した抜熱量 Q_{dis} とのバランスから代表温度を次式に従って計算した。

$$pC_p \frac{dT_i}{dt} = Q_{ht} - Q_{dis}$$

ここに、 T_i : 電池セル代表温度
 C_p : 電池セル比熱
 p : 電池セル密度
 Q_{dis} : 周囲温度に依存した抜熱量

なお、上式の電池セルの熱物性(比熱 C_p 、密度 p)は測定値を用い、モジュール内の空冷気流を想定して抜熱量に分布を持たせた。本解析では、典型的な印加電流パターンとしてPHEV US06モード*7)を想定し、これを6回繰り返した後CC-CV充電が完了するまでを1サイクルと想定した(第5図(b)参照)。

電流パターン印加後約4500sにおける各セルの代表温度を第6図(a)に示した。とくに中央部近傍に位置するセル温度が上昇する様子が見られる。同図右側のグ

参考文献
 *7) Vincenzo Marano et al.: IEEE 2009, p.536

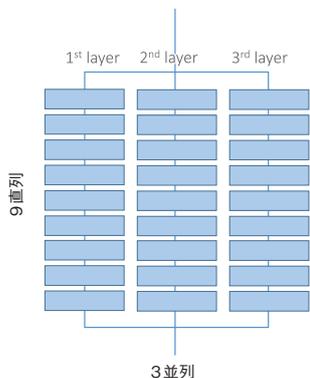
ラフは、中央での側面から第1層目、2層目のセル(破線で囲ったセル)の温度変化である。いずれのセルも充放電・休止パターンにともなって温度が上下しているが、第1層目のセルの温度変化はわずかであるのに対し、第2層目のセルでは5℃近くの温度上昇が見られた。

第6図(b)のコンターは、電流パターン印加後約

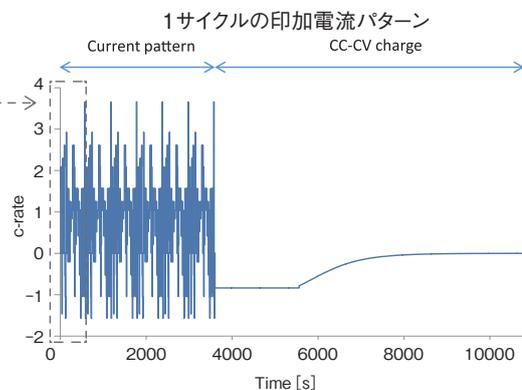
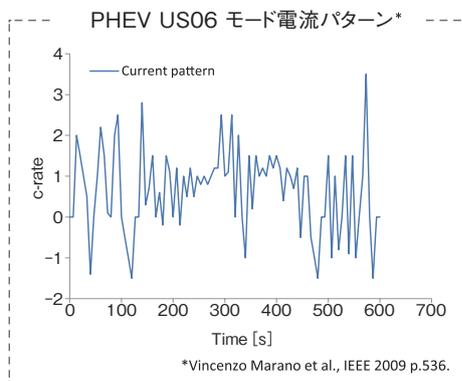
4500sにおける各セルの負極SEI成長速度を表す。比較的温度的の高い中央付近セルの成長速度が大きいことがわかる。また、同図右側グラフのSEI膜厚比較(中央列での表面から第1層目、2層目のセル)から、比較的温度的の高い第2層目における膜厚が高く、劣化が優先的に進行すると予想することができた。

第5図 モジュール構成例の概念図と電流パターンの例

(a) 9直列3並列モジュール

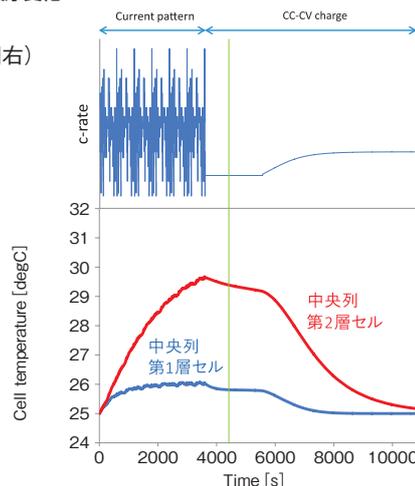
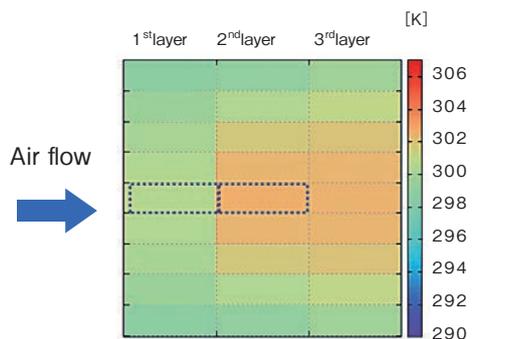


(b) 印加電流パターン(PHEV US06モード)

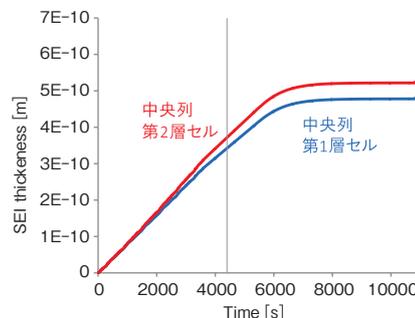
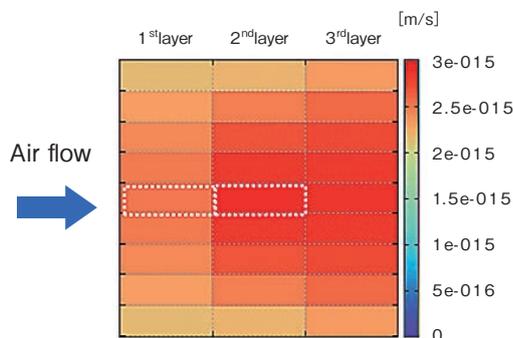


第6図 電流パターン印加後約4500sにおける代表温度およびSEI膜厚変化

(a) 各セルの代表温度(図左)、破線で囲ったセルの温度変化(図右)



(b) 各セルの負極SEI成長速度(図左)、破線で囲ったセルのSEI膜厚変化(図右)



反応・輸送方程式に基づくSEI膜成長、および正極活物質表面の構造転移を考慮したサイクル劣化モデルを用いて、当社試作電池の初期サイクル試験データおよび交流インピーダンス結果をもとに劣化パラメータを決定し、その後の劣化挙動予測・検証を

行った例を紹介した。また、車載用電池モジュールを想定し、走行時を模擬した温度・劣化の連成シミュレーションを実行した。その結果、モジュール中央近傍においてセル温度が高くなり、劣化進行が速い傾向が予想された。