

ホワイトペーパー
リチウムイオン電池の
モデリング

By **ANDREAS NYMAN**, **HENRIK EKSTRÖM**, and **ED FONTES**

目次

はじめに	3
ニューマン	3
パフォーマンスモデル	4
熱管理と安全性	5
特性と状態	7
ニューマン法を超えて	8
マルチフィジックスモデルと偏微分方程式	8

その他の文献

ユーザーストーリーギャラリー
<https://www.comsol.com/stories>

アプリケーションギャラリー
<https://www.comsol.com/models>

技術ペーパーおよびプレゼンテーション
<https://www.comsol.com/papers-presentations>

COMSOL ブログ
www.comsol.com/blogs

コンタクト

お客様のユニークなアプリケーションのための COMSOL®ソフトウェアを使った数値シミュレーションについてのお問い合わせは comsol.com/contact をご覧ください。

技術に関するお問い合わせは comsol.com/support をご覧ください。

著者について

Andreas Nyman, Intertek, www.intertek.se
Andreas NymanはIntertek Semko ABで電池のスペシャリストとして働いています。彼は王立工科大学 (KTH) (ストックホルム) で応用電気化学の博士号を取得しました。彼はIntertekのバッテリーと燃料電池のグローバルグループに所属しています。このグループは毎年すべての化学物質と電池のサイズをカバーする20,000個以上の電池を評価する実績をもっています。彼のモデリングの専門知識と経験には電池、燃料電池そして電解プロセスを含みます。

Henrik Ekström, COMSOL, www.comsol.com
Henrik EkströmはCOMSOLに所属しています。彼は王立工科大学 (KTH) (ストックホルム) で応用電気化学の博士号を取得しました。COMSOLにおける技術プログラムマネージャーとして、電池、燃料電池、腐食、電着および一般的な電気化学アプリケーションなど、様々な開発を担当しています。

Ed Fontes, COMSOL, www.comsol.com
Ed FontesはCOMSOLの最高技術責任者 (CTO) です。彼は王立工科大学 (KTH) (ストックホルム) で応用電気化学の博士号を取得しました。彼は COMSOL で化学工学、CFD、伝熱製品群の開発を指揮してきました。COMSOL の技術開発の総責任者を務めています。

はじめに

リチウムイオン電池はエネルギー密度が高く、電力密度が適切で、セル電圧が比較的高く、重量と体積の比率が低いいため、家庭用電化製品や自動車用途で最も一般的な充電式電池になっています。



図1: リチウムイオン電池は、プラグインハイブリッド車や全ての電気自動車、カメラやスマートフォンに使用されています。

リチウムイオン電池という用語は、電池の化学的性質全体を指します。これらの化学物質の一般的な特性は、負極と正極の材料がリチウムイオンのホストとして機能することと、電池に非水電解質が含まれていることです。

需要の増加と電池性能の向上に対するプレッシャーにより数学的モデリングの必要性が高まっています。モデリングとシミュレーションにより、比較的低コストで、ほぼ無制限の数の設計パラメータと動作条件を分析することができます。実験によるテストによってモデルの検証が行われます。

電池メーカーにとって、モデルとシミュレーションは、電池システムの材料と設計の改善に役立ちます。電池を製品やデバイスに組み込むデバイスメーカーにとって、モデリングは関連する動作条件でのパフォーマンスの理解とシミュレーションを可能にしてくれます。

この論文では、パフォーマンス予測、熱管理と安全性の評価、特性評価、電池状態の監視、および基本的な研究と理解のための一連の例題を通じてモデルとシミュレーションの使用を例示します。

ニューマンモデル

数学モデルは、放電、再充電、過渡スタディにおけるセル電圧と電流密度を記述および予測できるだけでなく、経年変化

と故障のメカニズムを含めることもできます。様々な材料特性と設計パラメータの影響をこれらの条件下で解析できます。

リチウムイオン電池の忠実性の高いモデリングの主力モデルが、いわゆるニューマンモデルです。このモデルは、リチウムイオン電解質のために非常にコンパクトな形で開発および配合された、濃縮二成分電解質中のイオン輸送に関するマクスウェル・ステファン方程式に基づいています。さらに、ニューマンのチームは、多孔質電極理論を多孔質電極へのリチウム挿入と組み合わせ適用して、電池電極を説明しました。この理論により、電極材料と細孔電解質が1つの均質な「スラブ」として扱われる均質な電極モデルが得られます。

ニューマンモデルは、長年にわたって多くの科学者や研究者によって検証されてきました。それはまた、例えば複数の電極材料を用いた設計、固体電解質界面の形成、および代替の電極速度論を説明するために、他の人々によってさらに開発および拡張されてきました。元の1Dモデルは、後に2D、2D軸対称、および3Dモデル用にCOMSOL Multiphysicsによっても作成されました。

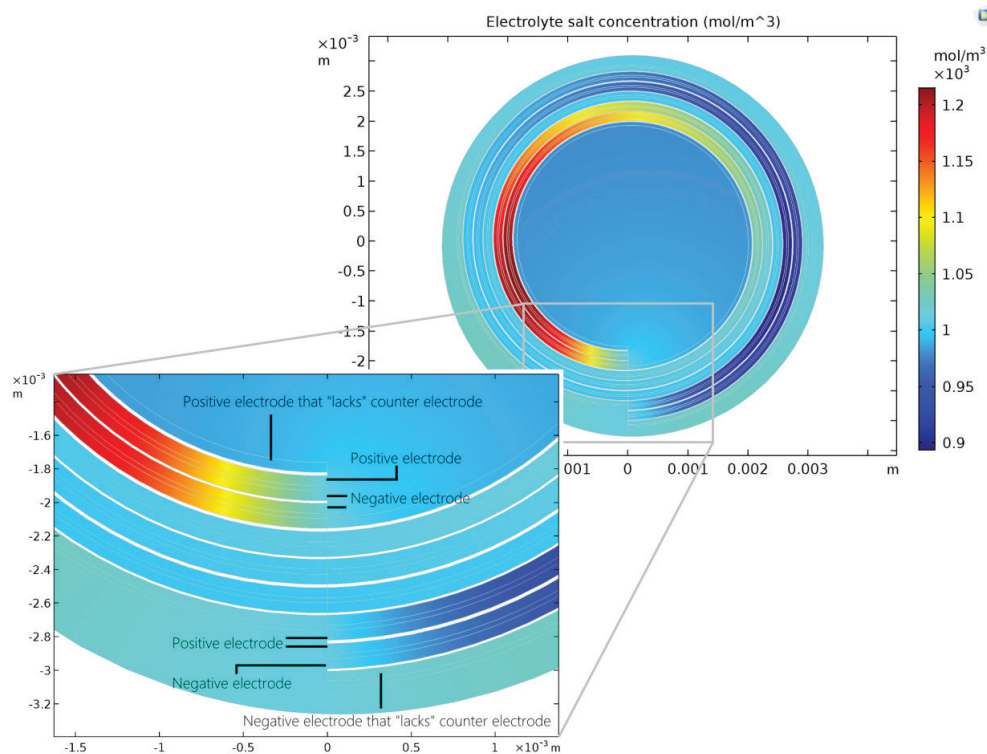


図2: ニューマンモデルの2Dバージョンは、スパイラル電池ジオメトリのエッジ効果を予測します。ロールの両端の電極には、片側に対電極がありません。これは、セル内の不均一な塩濃度に反映され、これは不均一な電流密度分布による摩耗の増加を引き起こす可能性があります。

性能モデル

電池モデルで正確に記述できる典型的な実験は、以下の図3に示すような放電-再充電サイクルであり、モバイルアプリケーション用の高エネルギー電池がシミュレーションされます。モデルでは、電池内のプロセスは方程式と材料特性によって記述されます。特性の値は、多くの場合理論モデルに基づいて、慎重に設計された実験を通じて取得されます。電池メーカーの場合、モデル内でジオメトリパラメーターを調べて最適化することもできます。デバイスメーカーにとって、ジオメトリは通常、モデルへの入力です。場合によっては、電池メーカーによってジオメトリが明らかにされないこともあり、アプリケーションの専門家がモデルを開発する前にグローブボックス内のセルを開いて検査する必要があります。

図3では、緑の線が電流密度を表しています。電流密度は、放電の最初の2000秒の間は正として定義され、その後300秒の休止期間(電流なし)が続きます。その後、電池は2000秒間再充電され(負の電流)、その後再び休止します。

このサイクルに対する電池電圧の応答は、青い曲線で示され、モデルによって非常に正確に予測されます。質量輸送抵抗、濃度および活性化過電圧による損失、および熱力学による放電時間とともに、電圧は減衰します。電池を300秒間休止させると、活度とオーム損失がなくなり、濃度勾配が緩和されるため、電圧はわずかに回復します。電池が再充電されると、電圧は増加します。これも同じ損失が原因ですが、今度は反対の符号になります。電池が休止すると、電圧はゆっくりと安定した開放セル電圧に達します。

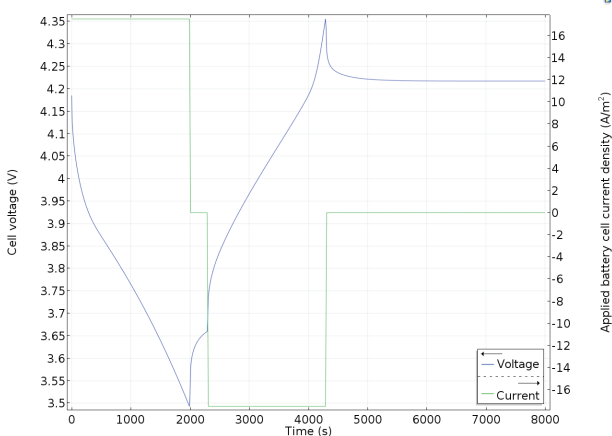


図3: 休止期間を挟んだ放電-再充電サイクルは、入力として与えられた電流密度(緑)とモデルによって結果として予測されたセル電圧(青)でシミュレーションされます。

放電中、電解質塩濃度は、リチウムイオンが電極間を移動するため、負極で増加し、正極で減少します。粒子と電解質の濃度プロファイルは休止期間中に均一なプロファイルに緩和するため、またセル電圧は局所的な電解質塩濃度に依存するため、セル電圧も平衡電圧にゆっくりと緩和します。この現象は、充電中に逆転します。

パフォーマンスモデルの利点は、電池のパフォーマンスの制限の原因となるプロセスと、これらの制限の原因となる損失を見つけて分析するために使用できることです。モデルは電極の設計が変化したときにエネルギーと電力密度がどのように変化するか、および電極材料がセル設計でどのように利用されるかを評価するためにも使用できます。

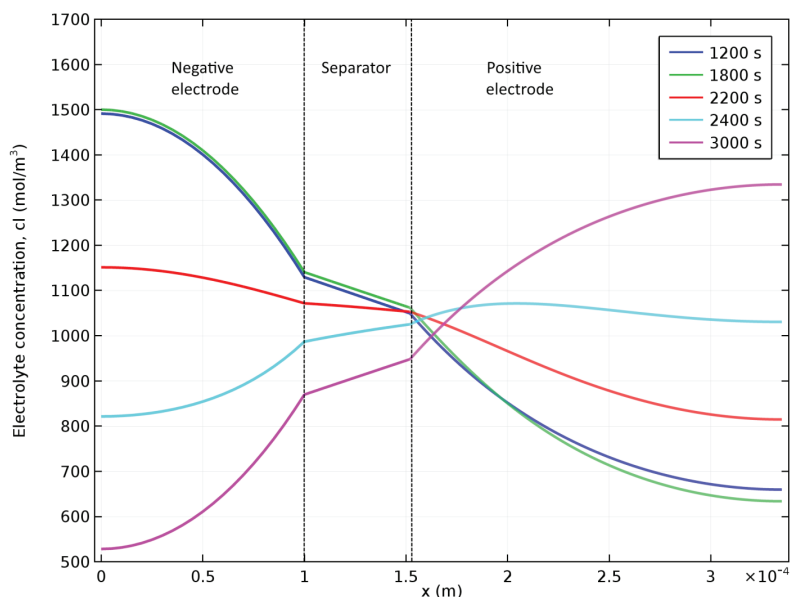


図4: 図3のサイクル中の様々な時点における電解質塩濃度(mol/m³)プロファイル。放電中、リチウムイオンが電極間を輸送されると、電解質塩濃度は負極で増加し、正極で減少します。

熱管理と安全性

損失のほとんど、たとえばオーム損失や活性化過電圧は、電池内で熱を発生させます。さらに、寒冷時や起動時に、電池システムが機能するために暖房が必要になる場合があります。電池システムの冷却と加熱には熱管理が必要です。

図5を見ると分かる通り、物理学ベースのモデルを使用すると、モデルからさまざまな熱源を直接利用することができます。電池セルまたはパックを設計するとき、放熱は、電池が電極と電解質の分解反応が始まる温度(> 80°C)に達するのを避けるのに十分な速さでなければなりません。分解反応は発熱反応であるため、分解が始まると温度は上昇し続けます。この現象は熱暴走と呼ばれ、セルの破壊につながります。セル表面の温度は実験により試験中に監視できます。熱モデルを使用する利点は、セル内の温度が表面での測定から推定できることです。これにより、ホットスポットが熱暴走の原因となる可能性のある内部短絡などの望ましくない影響を解析できます。

パッシブ空冷円筒型電池セルの熱モデルの例が図6に示されています。セルが放電され、対流と放射によって周囲に放散される時に、熱が発生します。その結果、多くの場合、セルの中心部の温度が高くなります。セルがより高い電流密度で放電されると、コア領域と外側領域の間の温度差が増加します。結果として、一部のエージングプロセスは高温によって加速されるため、セルのコアに近い電極材料は、外部領域よりも速くエージングする可能性があります。グラファイト電極では、

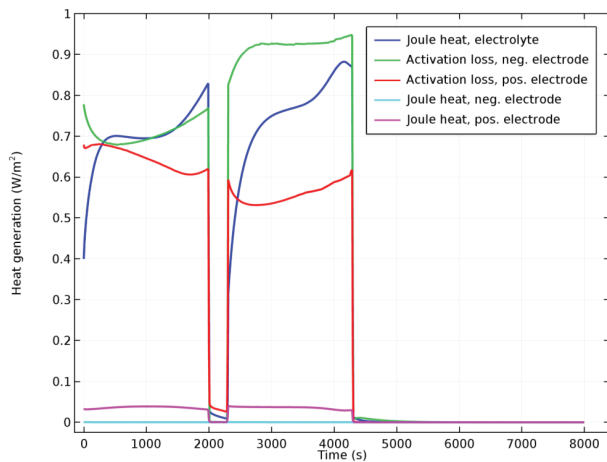


図5: 放電および休止期間中の電池の単位面積あたりの熱源(W/m²)。物理ベースのモデルを使用して、様々な熱源がモデルから直接与えられます。

低温でリチウム電着が増加することがあります。これは、低温もエージングを促進する可能性があることを示しています。

不均一な電流分布は不均一な熱生成を引き起こすため、大きなセル内では温度変化が支配的です。したがって、定格容量は温度に依存するため、大きなセルのパフォーマンスモデルには熱生成を含める必要があります。個々のセルの熱モデルは、内部短絡モデルを開発するときの出発点としてもよく使用されます。このモデルでは、不要な化学反応によって局所的に熱が発生します。

不均一な温度分布は、パックおよびモジュールレベルでも発生する可能性があります。通常の操作と定期的な起動のための加熱と冷却の設計は、重量と電力消費の最小化に重点を置いています。通常、最適化される要因は、冷却チャンネルの形状、冷却液の流量、様々な動作条件でのヒーターの形状と制御です。

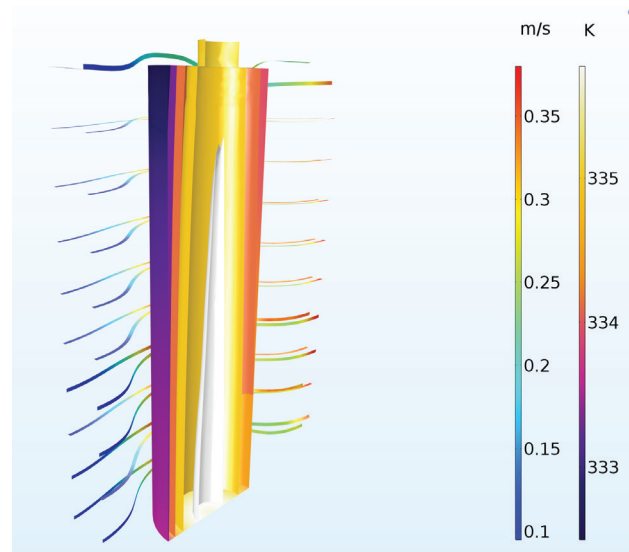


図6: 放電中の円筒形電池内の温度分布(°C)。セルがより高いCレートで放電されると、コア領域と外側領域の間の温度差が増加します。

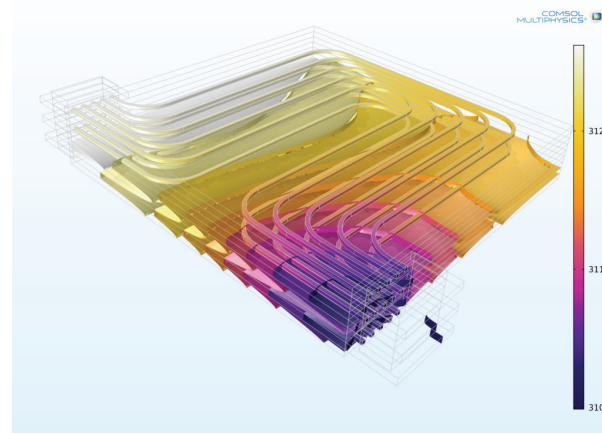


図7: 自動車の電池パックの冷却チャンネルとセル内の温度。

セルが液体によって冷却される熱管理システムモデルのシミュレーション結果を図7に示します。モデルには、セル内の発熱、冷却液の流れ、およびパック内の熱伝達が含まれます。冷却効率は、セルの大きさと冷却システムの大きさ、および熱管理システムの設計の影響を受けます。

電池システムの熱管理システムの設計は、セルの機能不全に対処できなければならないという事実により、かなり複雑化します。機能不全は、通常、電解質を横切

って成長し、アノードと電子的に接触するカソードでの金属堆積物による電極の短絡によって引き起こされます。

機械的損傷は、電池の短絡のもう1つの原因です。異物の金属が電池パックを貫通した場合、または電池パックが押しつぶされて損傷した場合、短絡を引き起こす内部伝導経路ができてしまいます。リチウムイオン電池の標準的な安全性テストの1つは、「釘テスト」です。このテストでは、釘を電池に打ち込んで短絡ができるようにします。図8と図9を参照してください。釘は非常に小さな負荷で外部回路として電流を伝導しますが、釘の周りの領域は放電中のように動作します。

短絡が形成されると、貫通する物体の周囲で非常に高い電流密度が得られ、ジュール加熱と局所温度の上昇を引き起こします。温度が十分に高い場合、電池材料の触媒燃焼は電池の熱暴走につながります。不適切な設計では、このプロセスにより火災が発生し、電池が爆発する可能性さえあります。

モデルとシミュレーションでは、短絡の場合でも電池パックが熱暴走しないように、冷却システムのさまざまな構成をテストすることができます。図10を参照してください。

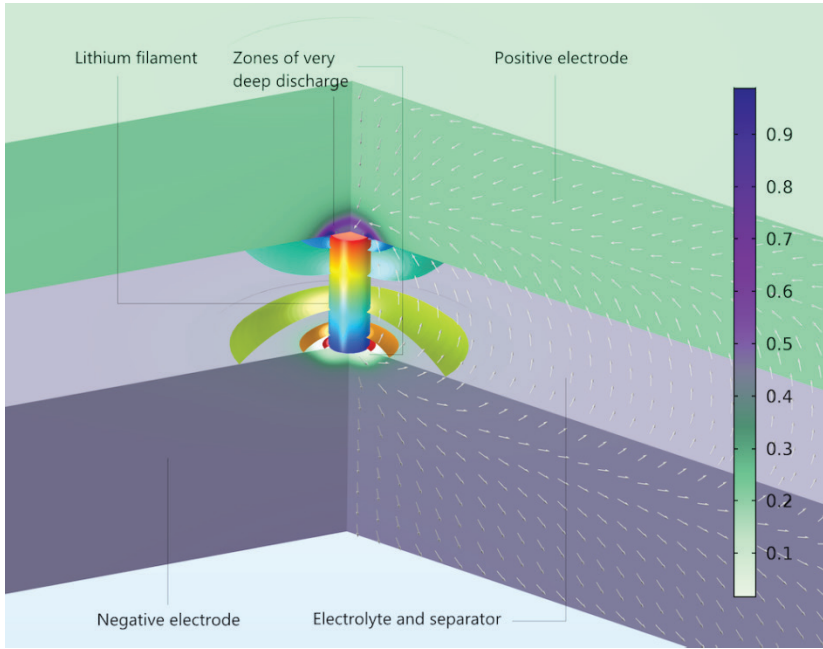


図8: 自己放電の0.01秒後のリチウムイオン電池の電極粒子の表面での局所的な充電状態。内部短絡のために、負電極(下)での消耗と正電極(上)での蓄積があります。内部短絡のため、負電極(下)での消耗と正電極(上)での蓄積が起こります。

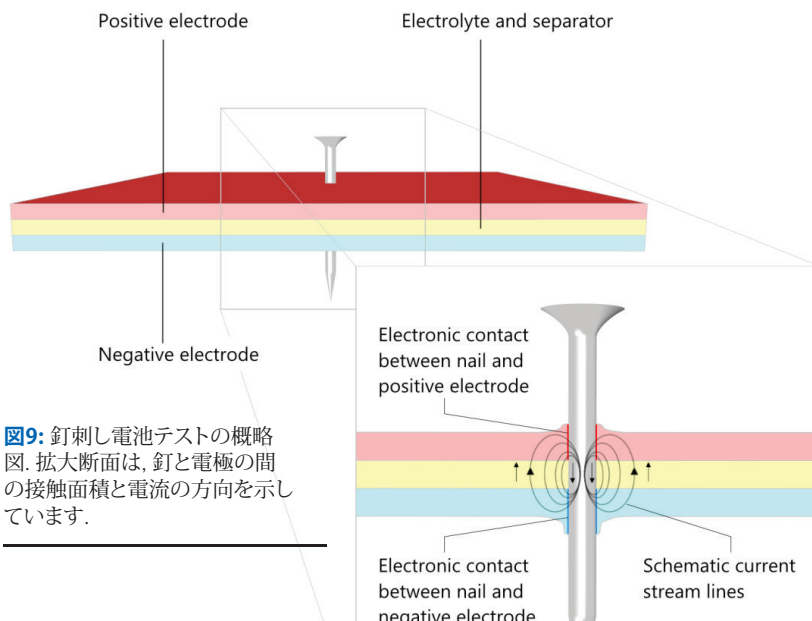


図9: 釘刺し電池テストの概略図。拡大断面は、釘と電極の間の接触面積と電流の方向を示しています。

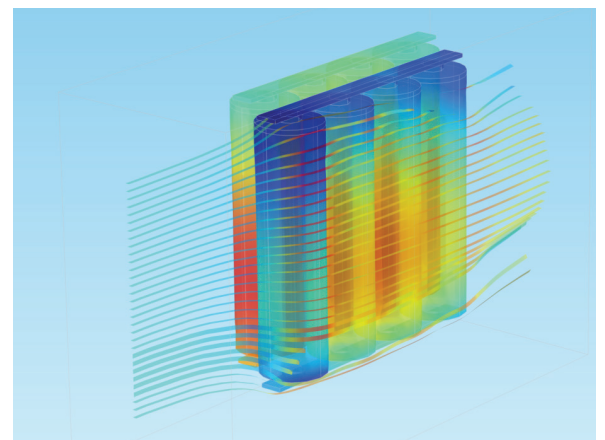


図10: 1つの電池が誤動作している電池パックの温度分布(2列目、左側)。

特性評価と電池状態

理論と数学モデルから、リチウムイオン電池とは、多くの現象が同時に関与する高度に非線形な系であることは明らかです。電子電流伝導、イオンの輸送、不均一な電気化学反応、均一な化学反応、熱伝達、および流体の流れなどです。

全ての電池の化学薬品と同様に、リチウムイオン電池は容量を失い、内部抵抗は時間とともに増加します。しばらくすると、電池は必要なエネルギーまたは電力を供給できなくなり、交換の必要がでてきます。このエージングの原因となる反応は、パフォーマンスモデルに含めることができます。実験結果とシミュレーションを組み合わせることにより、様々な動作条件での寿命を推定できます。シミュレーション結果に基づく加速劣化を回避するために、動作条件の適切な設計または制御を適用します。

パフォーマンスに影響を与える要因は多くあり、多くの場合、パフォーマンスに対する異なる設計および操作パラメータの影響を分離することは困難です。様々な関連する現象の影響を分離するための鍵は、それらがしばしば異なる時定数を持っているという事実です。例えば、電気化学反応は通常、拡散と比べて高速です。電子電流伝導は、電位の変化に即座に反応する非常に速い現象です。

電池の状態を分析するためにより一般的になっている方法は、電気化学インピーダンス分光法(EIS)です。この過渡的な電気化学的方法では、小さな正弦波擾動が与えられた擬定常電位の周りに適用されます。結果として生じる電流応答には、それを遅延させる電池内のプロセスのために、少々の時間遅延があるかもしれません。時間遅延と電流応答の大きさは周波数によって異なります。低周波数では、電解質と固体の拡散により遅延が生じる可能性があります。より高い周波数では速度効果により遅延が生じる可能性があります。このようにして、電池内で異なるタイムスケールを持つプロセスを分離することで、電池の材料と速度特性のパラメータ推定を行うことができます。

EISの物理学ベースのパフ

フォーマンスモデルを実験測定と組み合わせることで、セルレベルでの電池材料の劣化と減衰の影響を解析することもできます。以下の図は、上記の物理学ベースのモデルを実験データと組み合わせて使用して、パラメータ推定のアプリケーションを示しています。このアプリケーションを使用すると、電池の専門家は、材料の特性と速度論の推定値を動作条件とともに入力し、実験の対応物と比較できるシミュレーションスペクトログラムを取得できます。また、選択したパラメータを実験データに自動的に適合させることもできます。

図11のアプリは、EISに拡張されたニューマンモデルを使用しています。このモデルを使用して、電池状態を監視するために電池システムにインストールできる等価回路モデルなどの簡略化された集中モデルを作成および検証できます。

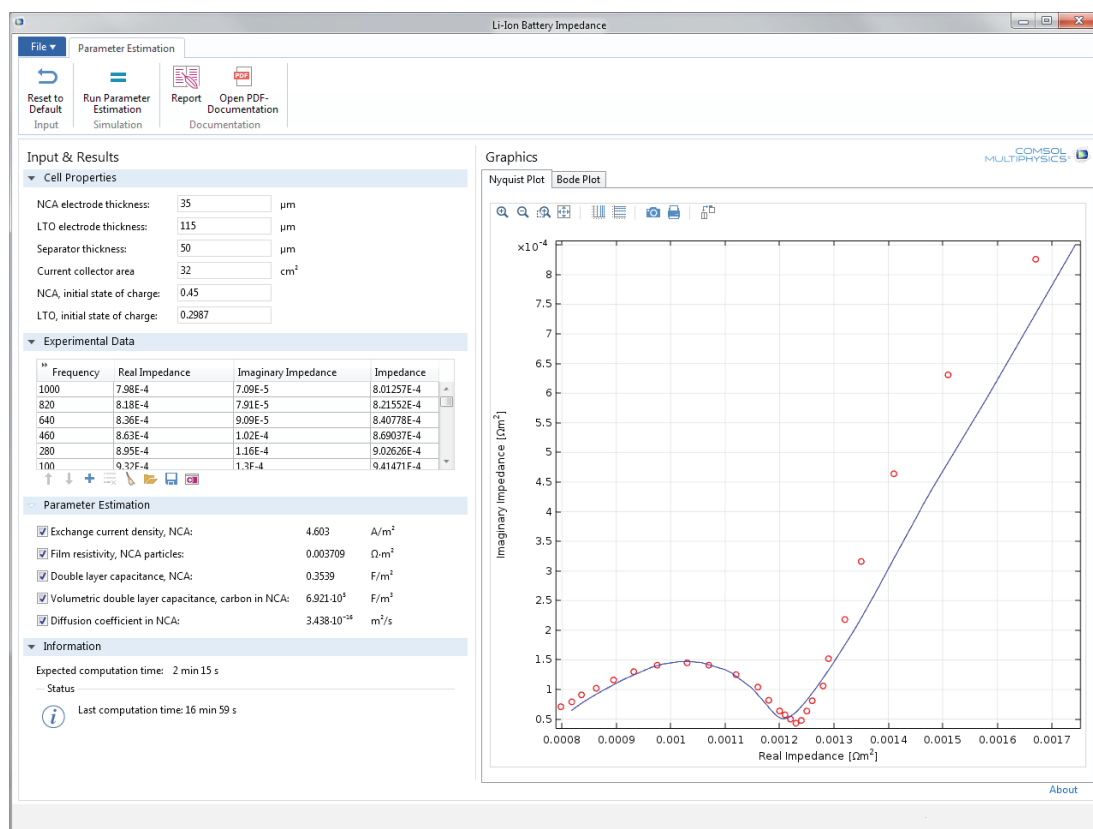


図11: EISの物理学ベースのモデルからの結果と比較した実験測定のナイキストプロット。この場合、モデルに含まれていない2番目の材料の存在により、完全なフィットを得ることができません。

ニューマンモデルを超えて

電池の電極を理解するための最新の開発は、均質モデルとは対照的に、材料の形状を詳細に扱う異種モデルを使用することです。これは、顕微鏡写真からジオメトリを構築することによって実現されます。

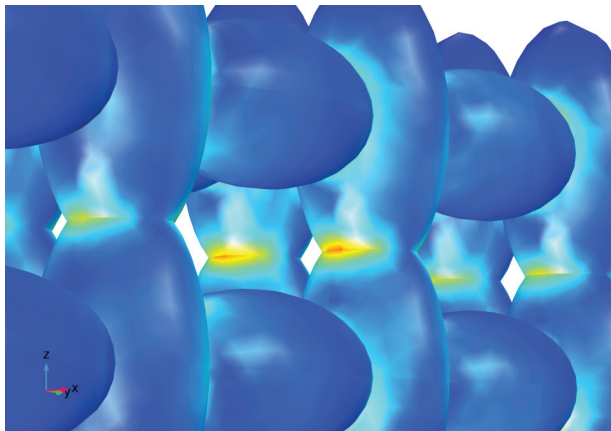


図12: 楕円形の粒子からなる架空の構造を持つリチウム電池モデルの負極内の粒子間のネックでの応力集中。

図12の例は、グラファイト粒子が楕円体として記述され、細孔の電解質が楕円体によって形成された骨格間の空隙を満たしている架空の不均質構造を示しています。リチウムのインターカレーションによる体積膨張を伴う詳細な電気化学と結合した構造分析により、骨格構造のネックが最も高い応力とひずみにさらされていることが分かります。したがって、繰り返されるサイクルによって亀裂が発生し、オーム損失が増加する可能性があります、それが電池性能の低下の一因となります。

マルチフィジックスモデルと偏微分方程式

リチウムイオン電池を記述する最も正確な方法は、偏微分方程式で定式化された物理学ベースのモデルによるものです。これらの電池をさらに開発するには、上記で例示した異種モデルなどの新しいモデルと新しい定式化が必要です。モデルは、新しい材料や新しい設計の開発に必要な理解を深めるために、電池の性能を決定する基本的なプロセスを記述できなければなりません。これを回避する方法はありませんが、モデルとシミュレーションがショートカットとして役立つくれます。

www.comsol.com

