

リチウムイオン電池の簡易物理モデル (I)

Simplified Physical Model of a Lithium Ion Batteries (I)

○吉良 和真、河野 昭彦、藤田 洋司、小山 正人、漆畑 広明 (金工大 EOE 応用研究センター)

○Kazuma Kira, Akihiko Kono, Yoji Fujita, Masato Koyama, and Hiroaki Urushibata

(Center for EOE Applications, Kanazawa Inst. Technol.)

E-mail: a.kono@neptune.kanazawa-it.ac.jp

【はじめに】近年のリチウムイオン電池 (LIB) の急速な用途拡大に伴い、LIB の充放電制御、動作シミュレーションをベースとする技術の重要性が増し、LIB モデルの開発が不可欠になってきた。例えば、EV への適用を想定すると、充放電の切り替えに伴う電圧過渡応答を精度よく計算出来る LIB モデルが必要となる。この場合、LIB の物理化学挙動に基づく物理モデルが必要である。これまでに、多孔質電極構造を取り入れた物理モデル¹⁾が提案されており、膨大な数のパラメータを必要とする。今回、多孔質電極構造を平板電極で近似した、出来る限り電池特性評価から得られる実測値を用いたシンプルな物理モデルを開発し、LIB 動作シミュレーションを行った。

【モデル化手法】LIB の出力電圧 V は、起電力を E_0 、抵抗過電圧を η_Ω 、活性化過電圧を η_{act} 、濃度過電圧を η_c とすると、 $V=E_0 \pm (\eta_\Omega + \eta_{act} + \eta_c)$ で表される。過電圧項の符号は、充電の際は+、放電の際は-とした。 E_0 は、SOC 毎に定まる平衡状態の開回路電圧の実測値を使用した。次に、 η_Ω は電解液イオン伝導抵抗、電極電子伝導抵抗、集電箔電子伝導抵抗等により発生するオーム損の総和である。これらの抵抗の総和値は、LIB の交流インピーダンスの Cole-Cole プロットにおける実軸と曲線との交点の値にほぼ対応するため、実測にて見積もることが可能である。そこで、抵抗の総和値に充放電電流を乗じ、オームの法則から η_Ω を算出した。 η_{act} は電極反応に必要な活性化エネルギーに関わる過電圧であり、良く知られた Butler-Volmer の式から算出した。最後に、 η_c は電解液、正極、負極界面の Li 濃度を求めることにより算出した。 η_c は全て Nernst の式に従うと仮定し²⁾、電解液の η_c は電解液の平均リチウム濃度と電極/電解液界面における電解液側の Li イオン濃度を用いて算出した。また、正負極の η_c は、電極内に Li が一様に分布した際の Li 濃度 (平衡状態における Li 濃度) と実際の充放電時における電極表面の Li 濃度を用いて算出した。以上を正極/電解液 (セパレータ) /負極に向かう 1 次元でモデルを構築し、MATLAB/Simulink を使用し出力電圧を求めた。

【結果】18650 型 LIB (容量 2.16Ah) を 2.16A で 50 分間定電流放電し、その後放電を止め開回路状態にした際の出力電圧の実測値およびシミュレーション結果を図 1 に示す。開発モデルは、放電時の電圧、開回路時の電圧過渡応答を良く再現した。この時の負極内の Li 濃度の時間変化を図 2 に示す。図より、開回路時に、Li 濃度が濃度平衡に向かう挙動が良く再現出来ていることが分かる。本シミュレーションに使用した詳細なパラメータ等は、当日発表予定である。

【参考文献】1) J. Newman, et.al., J. Electrochem. Soc., 141(1), 1 (1994). 2) 工藤徹一, 他, リチウムイオン電池の科学, 内田老鶴園。

【謝辞】本研究は科研費基盤(B) (26289080) の支援を受け実施された。

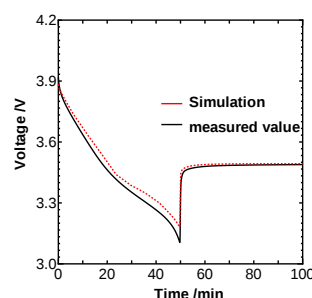


Fig. 1 出力電圧の実測値とシミュレーション値

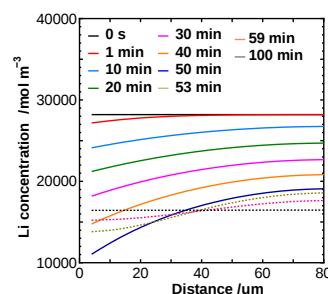


Fig. 2 負極内 Li 濃度のシミュレーション値. 0 μm の位置が電解液/負極界面、80 μm の位置が負極/集電箔界面である。