

修士論文概要書

Summary of Master's Thesis

Date of submission: 01/15/2019

専攻名(専門分野) Department	総合機械工学専攻	氏名 Name	本田 孟	指導員 Advisor	中垣 隆雄 印 Seal
研究指導名 Research guidance	エクセルギー工学	学籍番号 Student ID number	CD 5217B106-7		
研究題目 Title	粒子界面の電子・物質輸送抵抗を考慮した リチウムイオン電池の3次元モデルによる数値解析				

1. 緒言

本研究はリチウムイオン電池(LIB)の性能を予測する数値解析モデルを作成することを目的としている。現状のLIBは電池の試作と実験的な性能評価のルーチンで設計されている。しかしながら、この方法では電池の完成までに膨大なコストと時間を要するため、数値解析によって電池の性能を予測することで、電池設計までの時間短縮が期待できる。

獨古らは活物質単粒子での充放電試験の結果を報告しており、非常に高い電流値(Cレート)においても、容量を高く維持できることがわかっている^[1]。一方で、コンポジット電極のLIBでは電流値を増大させると著しく容量が低下する。したがって、LIBの容量維持率低下は電極構造に起因しており、特に活物質界面に主要因があると推定される。そこで、本研究では活物質同士の接触抵抗に着目し、粒子界面に輸送を阻害する粒界抵抗を導入することで、粒子界面の電子・物質輸送抵抗が容量維持率低下に与える影響を評価した。

2. 3Dモデルの作成

従来は活物質内の物質保存のみ球座標一次元で解き、その他は厚み方向一次元で解く擬似二次元モデルを採用していた。しかし、このモデルでは物理的に意味を持つ粒界抵抗を組み込むことが困難であるため、3Dモデルでの解析を試みた。3Dモデルは周期境界の解析領域内に活物質(球状)パッキングすることで作成した。活物質同士の重複部の厚みについては、活物質の偏在配置の回避と、妥当な充填率の確保の観点から0.3R(R:活物質半径)以下となるように制御した。

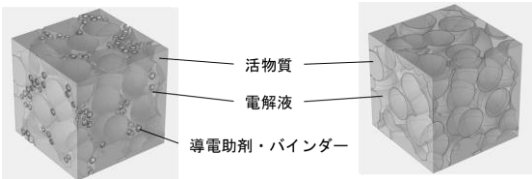


図1 導電助剤・バインダー有 図2 導電助剤・バインダー無

電極構成要素である導電助剤やバインダーについては、電解液内のLi⁺の輸送を阻害する球として配置した図1での解析が望ましいが、メッシュ数が膨大となって、計算負荷が非常に大きくなる。そこで、図2に示す活物質のみのモデルを作成し、電解液内の拡散係数およびイオン伝導度を図1のモデルの電子・物質輸送物性に対して式(1)の係数C_tで補正することで導電助剤等の輸送阻害の効果を考慮した。C_tの定量化は、測定対象の3D立方体モデルの対向する二面において通過モル流束を与え、定常状態で発生した濃度差を定常一次元拡散方程式でフィッティングする方法を用いた。また、数値解析に使用するパラメータは解析対象のLIBと同様の材料(LiCoO₂)の単粒子電極の放電試験結果からフィッティングによって推定した値を用いた。

3. 粒界抵抗モデルの作成

活物質の粒子間に厚さ1μmの円盤状の界面層を挿入し、その輸送特性を粒子内部に対して著しく低下させることで粒界抵抗を物理的に導入した。

$$Bc = \frac{D_{s,b}}{D_s} = \frac{\sigma_b}{\sigma} \quad (2)$$

Bc: 粒界抵抗指数
D_s, D_{s,b}: 活物質内, 粒界面Li⁺拡散係数
σ, σ_b: 活物質内, 粒界面電子伝導度

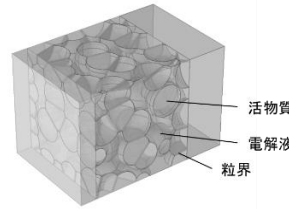


図3 粒界抵抗介挿モデル

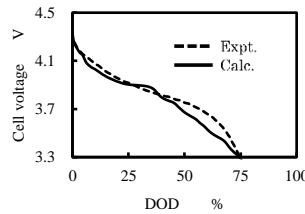


図4 放電曲線(実験, 粒界抵抗介挿モデル)

図5より、集電体側で優先的にLi⁺のインターカレーション(挿入)反応が進行して高濃度となったことが、OCVの低下を招き、早期にセル電圧が低下したと考えられる。図4の解析においては拡散および電子伝導の両方に対して同一のBcを設定しているため、どちらが容量維持率低下の支配的な要因であるかを検討した。拡散係数の粒界抵抗指数Bc^D、電子伝導度の粒界抵抗指数Bc^σとして、粒界面の拡散性のみ(Bc^D=0.0015, Bc^σ=1.0)と電子伝導性のみをそれぞれ低下(Bc^D=1.0, Bc^σ=0.0015)させた場合の1/1.3C放電の数値解析を実施した。図6より、Bc^σのみ低下させた場合に図4と概ね一致する結果が得られたことから、粒界抵抗による容量維持率の低下は電子伝導性が支配的要因であると考えられる。したがって、粒界抵抗介挿モデルにおいて集電体側で優先的に反応が進行したのは、電子伝導性の低下が原因であると言える。

式(2)の通り、Bcをフィッティングパラメータとして、最も高いCレートである1/1.3C放電の実験結果のフィッティングを試みた。実験と同等の容量維持率低下を模擬したBc=0.0015の場合の放電曲線と放電終了時の活物質濃度・OCV(Open Circuit Voltage)分布を以下に示す。

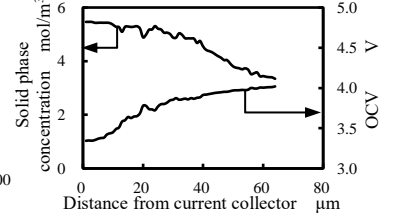


図5 放電終了時の活物質濃度・OCV分布

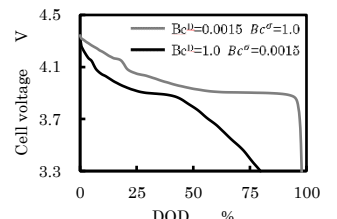


図6 放電曲線(拡散性低下条件, 電子伝導性低下条件)

一方で、折笠らは、反応がセパレータ側から優先的に反応が起こり、徐々に集電体側にシフトすると報告している。昨年度までの本研究室での研究でも、高Cレートにおいて同様の所見が得られている。したがって、粒界抵抗介挿モデルでは容量維持率の低下を模擬することは可能なものの、妥当な濃度分布は得られなかった。しかし、セパレータ側から集電体側への反応のシフトが容量維持率低下の要因であることを昨年度までの研究で明らかにしており、粒界抵抗による電子伝導性の低下が反応のシフトを促進する一因である可能性は考えられる。反応のシフトはセパレータ側と集電体側の電子・物質輸送抵抗のバランスに影響される。粒界抵抗によって電子伝導性が低下すると、セパレータ側と集電体側の電子抵抗の差が顕著になり反応のシフトが早まると考えられる。

[1]Kaoru Dokko et al, J.Power Sources, vol.189, 783-785, 2009

[2]Ding-Wen Chung et al, Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, vol.21, 1-16, 2013