

# Newman モデルを応用したサイクル劣化シミュレーション

(LIBTEC, 東北大 NICHe\*) ○幸 琢寛, 長井 龍, 松村 安行, 近藤 正一, 山川 幸雄, 江田 信夫, 小山 章, 田中 俊, 太田 璋, 鈴木 悦子\*, 大串 巧太郎\*, 三浦 隆治\*, 鈴木 愛\*, 畠山 望\*, 宮本 明\*

## Simulation of cycle degradation employing modified Newman's model

*Takuhiro Miyuki*, Ryo Nagai, Yasuyuki Matsumura, Masakazu Kondo, Yukio Yamakawa, Nobuo Eda, Akira Koyama, Syun Tanaka, Akira Ota, Etsuko Suzuki\*, Kotaro Okushi\*, Ryuji Miura\*, Ai Suzuki\*, Nozomu Hatakeyama\* and Akira Miyamoto\*

Lithium Ion Battery Technology & Evaluation Center (LIBTEC), 1-8-31, Midorigaoka, Ikeda, Osaka 563-8577, Japan

\*New Industry Creation Hatchery Center (NICHe), Tohoku University, 6-6-10 Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-8579, Japan

The cycle degradation of a lithium-ion battery has been simulated using a modified Newman's model including the ununiformity of the electrode structure and the parameters of the cycle degradation. The simulation shows that the charge-discharging curves are varied with the parameters such as the distribution of electrode materials in thickness direction and the tortuosity.

### 1. 緒言

リチウムイオン電池のサイクル劣化は多くの要因が複雑に相関して生じると考えられ、サイクル劣化を防ぐためにはそのメカニズムの解明が不可欠である。我々は昨年度、電極構造が電池特性にどのような影響を及ぼすのかを検討するために電極の不均一構造を再現・可視化できる塗工電極の乾燥シミュレータと電極構造データを反映させることが可能な充放電シミュレータを開発した<sup>1)</sup>。今回、このシミュレータをベースにしたサイクル特性を予測するサイクルシミュレータについて検討し、電極厚み方向の空隙分布や曲路率の違い、活物質粒子内の反応分布などが充放電曲線とその微分曲線 ( $dV/dQ$ ) に与える影響に加え、各種の劣化パラメータを反映させた場合のサイクル特性を実際の電池性能と比較した結果を報告する。

### 2. 実験方法

主な計算対象は LCO/黒鉛系電池とした。高分解能 X 線 CT (Rigaku, nano3DX) により得られた 3D-CT データに基づき電極厚み方向の空隙分布を解析し、その結果を充放電サイクル劣化シミュレータの計算パラメータとして用いた。また、塗工電極の乾燥シミュレータを用いて得た電極厚み方向の各種材料の占有率や空隙分布、曲路率などを用いることで、電極作製条件変更後の電池性能を予測した。充放電サイクル計算は、Newman モデル<sup>2)</sup>をベースに電極構造や各種劣化パラメータと実測や理論計算から得た OCV 曲線および  $dV/dQ$  曲線を各種関数で近似式にした容量-電圧情報を入力し、充電(放電)プロセスの反応分布を次ステップの放電(充電)プロセスの初期値とすることを繰り返す手法により行った。

### 3. 結果と考察

LCO/黒鉛系単層ラミネートセルの 3D-CT 撮像により非破壊で電極内の活物質粒子形状を捉えることができた (Fig.1)。Fig.2 に塗工電極の乾燥シミュレータにより計算された電極構造の可視化例を示す。乾燥温度などのパラメータを変化させることで活物質やバインダの偏在などを再現できることがわかった。これらの電極構造データと各種劣化因子を計算パラメータに設定し充放電サイクル計算を行った (Fig. 3)。劣化メカニズムとして予測される Li 失活, SEI 生成などの因子を数値あるいは数式で導入することで各種の劣化挙動を表現することができた。実測のサイクル特性との比較で劣化因子の妥当性の検証を進めており、今後、リチウムイオン電池の複雑な劣化メカニズムに関して、電極構造と各種の劣化因子がどのような影響を及ぼしているのかを評価するツールとして期待される。他に  $dV/dQ$  シミュレーションを用いた実電池の非破壊状態診断や Operando 電極・粒子断面観察結果の反応分布計算などについても検討を行ったので、これも合わせて報告する。

### 参考文献

- 1) 畠山望, 鈴木悦子, 大串巧太郎, 三浦隆治, 鈴木愛, 宮本明, 幸 琢寛, 小山章, 江田信夫, 長井龍, 太田璋, 第 55 回電池討論会要旨集, 2A03, p58 (2015).
- 2) M. Doyle, T. F. Fuller and J. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, **140**(6), 1526 (1993).

### 謝辞

本研究は NEDO「次世代蓄電池材料評価技術開発」の助成、「先進・革新蓄電池材料評価技術開発」の委託を受けて行われたものであり、関係各位に深く感謝致します。

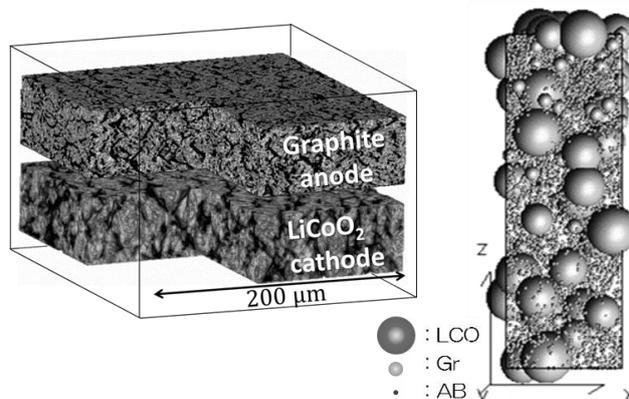


Fig. 1. 3D-CT image of LiCoO<sub>2</sub>/Graphite laminated cell.

Fig. 2. Simulated image of cathode electrode after coating and drying process.

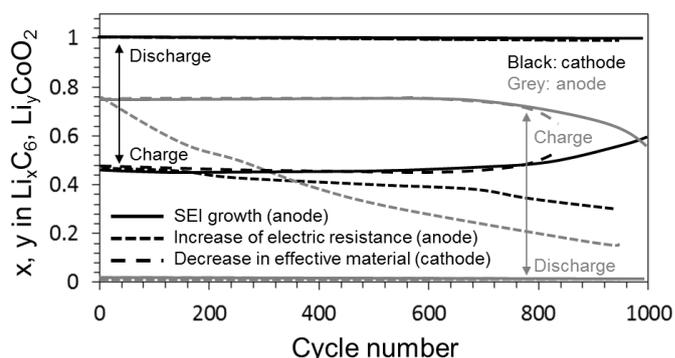


Fig. 3. Simulation of cycle degradation for LiCoO<sub>2</sub>/Graphite cell (1C, 4.35-3.0 V, 45°C).