

リチウムイオン電池の劣化モデルに関する研究

A Study on Degradation Model of Lithium-Ion Battery

電気電子情報通信工学専攻 日吉 啓太
Keita HIYOSHI

1. 序論

今や我々の生活の中で二次電池は必要不可欠な存在となっている。最近では大型で高出力の二次電池の利用も広まっており、電気自動車 (EV) や電力系統用、電力貯蔵用の二次電池などにも利用されている。このように様々な場面での二次電池の利用が広がっている中、安全面の考慮から、故障やデバイスの機能に支障が生じる直前に、適切な時期に二次電池の交換をする必要がある。前述した大型・高出力タイプの二次電池は、しばしば複数の単位セルを直並列接続してできる組電池 (電池システム) として設計される。例えば、出力 4.2V のリチウムイオン電池を用いた系統用 750V の蓄電池には 180 段の直列接続が必要であり、大電流を必要とする EV 用には並列接続を用いた数千個のセルからなる組電池も存在する。[1] 従って、最適な組電池の設計は最適な直並列回路を見出す問題となるが、その設計手法は個々の二次電池の劣化ばらつきを考慮した設計でなければならない。なぜなら、たとえ用途を限定したとしても、その使用形態は決して単一の確定的なものではないため、負荷の挙動にばらつきを入れざるを得ないからであり、また、電池の性能は熱に大きく影響され、経年劣化がセル毎にばらつき生じ、こうした劣化ばらつきが組電池の性能に支障生じさせてしまうからである。組電池は電池管理システム (Battery Management System : BMS) によって制御されており、これまでに BMS に関する多くの研究がなされてきた[2]。しかし、そこでは、セル間のばらつきをできるだけ押さえることを目的としている[3][4]。しかし、実際はセル間のばらつきをできるだけ押さえるとはいえず、ばらつきが生じており、このばらつきが、組電池全体の性能にどのような影響を与えるかといった視点からの研

究はなされていない。また、組電池全体の現時点での劣化を、セル間の劣化ばらつきを完全に把握することは非常に困難である。要するに、組電池を構成する個々の単電池セルが全て同一のセルであったとしても、組電池のパフォーマンスも同一の挙動を示さない。また、組電池を構成する個々の単電池セル電池の劣化状態を完全に把握することは難しく、組電池の劣化状態を解析することは難しい[5]そこで、組電池の劣化状態を解析する上で、単電池セルの劣化状態のばらつきを考慮した組電池の劣化モデルすることができれば、組電池の交換時期が把握でき、デバイス等の故障を事前に防ぐことが可能になる。ゆえに今回、現状の組電池の劣化のモデル化を試みるため、現状の単電池セルの劣化情報を解析し、適切なモデル化に向けた劣化情報の解析を行った。

2. SOC

SOC(State of Charge) とは電池がある充放電サイクル数 t で蓄えられる、満容量 $Q_0(t)$ に対する、その時、実際に保持している容量 q の比を表した指標である。

3. 放電容量 Q_d

放電容量 Q_d [mAh]とは、リチウムイオン電池の端子電圧が最大電圧 $V_{max}(=4.2[V])$ から、最小電圧 $V_{min}(=2.75[V])$ の範囲で、実際に放電した容量である。リチウムイオン電池は充放電を繰り返すことで、放電容量 Q_d が減少していく。その原因として、サイクル劣化モード[5]、保存劣化モード[6]があげられる。今回、リチウムイオン電池の劣化を、放電容量の減少と定義する。

4. 充放電サイクル劣化試験

今回、リチウムイオン電池の劣化のモデル化するにあたって、実際のリチウムイオン電池の劣化情報が必要である。よって、表 3.1 のような、単セルのサイクル劣化試験を 2 つ(試験 1-1, 試験 1-2)、そして、単セルを 2 つ用いて作った、2 段並列電池(以下、2 並列電池)のサイクル劣化試験を 3 つ(試験 2p-1, 試験 2p-2, 試験 2p-3)の、計 5 つのサイクル劣化試験を行った。

表 3.1 5 つのサイクル劣化試験

	名称	試験種類	サンプル数	放置期間(月)	充放電タイプ	制御電圧 (V)
①	1-1	単セル	30	1	A	2.75 - 4.20
②	1-2	単セル	10	3	C	2.75 - 4.20
③	2p-1	2並列	10	1	A	2.75 - 4.20
④	2p-2	2並列	10	8	C	2.75 - 4.20
⑤	2p-3	2並列	10	0	C	2.75 - 4.20

表 3.1 での放置期間とは、購入してから、サイクル劣化試験を行うまで、放置した期間である。また、今回行った 5 つのサイクル劣化試験には、2 つの充放電タイプが存在する。基本的には、0.7C の定電流充電と 4.2V の定電圧充電を行い、1C 放電を 1 サイクルとし、サイクル劣化試験を行った。充放電にて、タイプ A、タイプ C と、2 つのタイプで行った。タイプ A は、0.7C の定電流充電と充電電流が 0.1C になるまで、4.2V での定電圧充電、1C 放電を繰り返すサイクル試験を行った。タイプ C は、0.7C の定電流充電と充電電流が 0.05C になってから 1 時間、4.2V での定電圧充電、1C 放電を返すサイクル試験を行った。また、充電、放電終了時に、一定時間、電流値を 0[A]にして休止期間を得た。温度について恒温槽において 25°C の一定となるように管理がなされている。設定上、タイプ C は、タイプ A よりも定電圧充電時間が長くなっている。

6. サイクル劣化試験結果

サイクル劣化試験を行った結果、放電容量 Qd の減少

は 2 種類存在することがわかった。線形劣化と非線形劣化である。まず、線形劣化を図 3.1 に示す。サイクル数(横軸)が進行するにつれ、放電容量 Qd は線形的に減少していく(劣化していく)ことがわかるであろう。次に、非線形劣化を図 3.2 に示す。サイクル数が進行するにつれ、あるサイクル t までは、線形的に劣化していくが、あるサイクル t 以降は、放電容量 Qd は非線形的に減少していった。線形劣化と非線形劣化の原因を解析することは、リチウムイオン電池の劣化のモデル化するにあたって、重要な意味をもつ。よって、主に非線形劣化の原因の解析を行った。なお、線形劣化であった試験は、試験 1-1, 試験 2p-1, 試験 2p-3, 非線形劣化であった試験は、試験 1-2, 試験 2p-2 である。

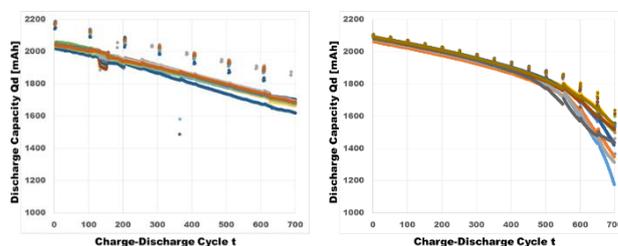


図 3.1 線形劣化(試験 1-1) 図 3.2 非線形劣化(試験 1-2)

5. 非線形劣化の解析に向けた準備

非線形劣化の解析するにあたって、最大推定放電容量 Qm[mAh], 内部抵抗 Rlow[Ω]という値を求めた。最大推定放電容量 Qm とは、そのリチウムイオン電池が持つ、最大の放電容量を意味し、内部抵抗 Rlow とは、リチウムイオン電池の放電終了時における内部抵抗である。最大推定放電容量 Qm は式(1)を用いて求める。

$$Q_m = \frac{Q_d}{SO_{High} - SO_{Low}} \quad (1)$$

内部抵抗 Rlow は、式(2)を用いて求める。

$$R_{low} = \frac{(OCV_{low} - 2.75)}{I} \quad (2)$$

SOHigh とは充電完了時の SOC であり、SOCLow は放電終了時の SOC である。OCVlow とは、放電終了時の OCV[V]である。また、I は放電電流の値[A]である。

7. 非線形劣化の原因解析

試験 1-2 を中心に解析を行っていく。図 4.1, 図 4.2 に試験 1-2 での最大推定放電容量 Q_m , 内部抵抗 R_{low} を示す。縦軸が Q_m , R_{low} , 横軸がサイクル数である。図 3.2, 図 4.1, 図 4.2 より, 以下のことが言える。

全サイクルにおいて, 放電容量 Q_d は減少しているが,

1. 初期において, R_{low} は減少する傾向があるが, Q_m は減少していく。
2. あるサイクル t から, Q_m は一定であるが, R_{low} は増加していく。
3. あるサイクル t から, R_{low} は増加し, Q_m は減少していく。

以上の3点は, 以下のように言い換えられる。

1. 初期においての Q_d の減少は, Q_m の減少の影響である。
2. あるサイクル t からの Q_d の減少は, R_{low} の増加による影響である。
3. あるサイクル t からの, Q_d の減少は Q_m の減少, R_{low} は増加の影響である

以降, 1 を Zone1, 2 を Zone2, 3 を Zone3 と呼ぶ。

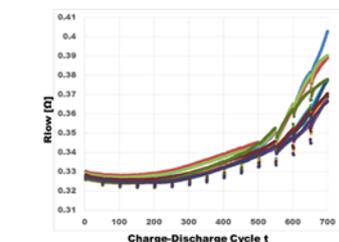
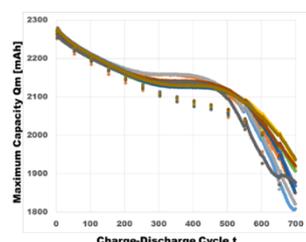


図 4.1 試験 1-2 での Q_m 図 4.2 試験 1-2 での R_{low}

次に, 図 4.3 に試験 1-2 での各サイクルにおける, Q_m と R_{low} の相関を示す。

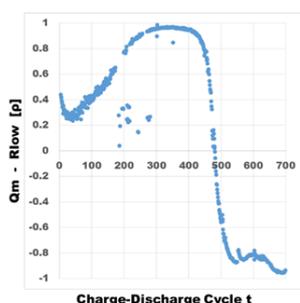


図 4.3 試験 1-2 における, Q_m と R_{low} の相関

縦軸が各サイクルでの Q_m と R_{low} の相関係数, 横軸がサイクル数である。以降, 図 4.3 を用いて各 Zone について考察を行っていく。

Zone1 は後ほど述べる。Zone2 は, R_{low} の増加が, Q_d の減少に影響している Zone であると考えられる。また, Zone2 に達した電池は, Q_m の値, R_{low} の値ともに大きくなっていく傾向があると言える。なぜならば, Zone2 に早く到達するということは, Q_m の減少が, Zone2 に達していない電池に比べ, 早い段階で一定になり, R_{low} が増加していくと考えられるからである。実際に図 4.3 より, 試験 1-2 でもこのような現象が起こり, また, 同じく非線形劣化であった試験 2p-2 でも, 相関が 1 に近づく場面が見られ, 少なくとも, Zone2 に達した電池があることを示している。

Zone3 は, Q_m の減少, R_{low} の増加が, Q_d の減少に影響している Zone である。ようするに, Zone3 に達した電池は, Q_m の値が小さく, R_{low} の値は大きい傾向があると言える。なぜならば, Zone3 に早く到達するということは, Q_m の減少が, Zone3 に達していない電池に比べ減少が進み, R_{low} が増加していくと考えられるからである。実際に図 4.3 より, 試験 1-2 でもこのような現象が起こり, また, 同じく非線形劣化であった試験 2p-2 でも, 相関が -1 に近づく場面が見られた。しかし, 線形劣化の試験ではこのような現象は見られず, Zone3 に到達していないと予想できる。

Zone1 に関しては, Q_d の現象は Q_m の減少と, R_{low} のばらつきに依存すると考えられ, 正確な解析は困難であり, Zone2, 3 でないときが Zone1 であると言えるであろう。図 4.4, 図 4.5 に線形劣化試験 1-1 での Q_m , R_{low} を示す。縦軸が Q_m , R_{low} , 横軸がサイクル数である。また, 図 4.6 に試験 1-1 での各サイクルにおける, Q_m , R_{low} の相関を示す。

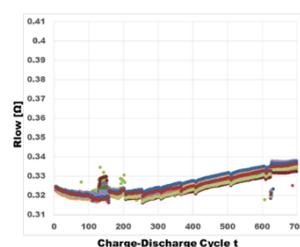
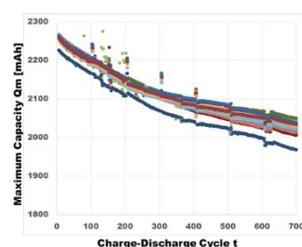


図 4.4 試験 1-1 での Q_m

図 4.5 試験 1-1 での R_{low}

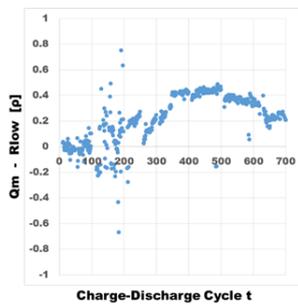


図 4.6 試験 1-1 における, Q_m と R_{low} の相関

4.考察

非線形劣化は, Zone3, いわゆる, 最大推定放電容量 Q_m の減少, 内部抵抗 R_{low} の増加が, 放電容量 Q_d の減少に影響しゆることが考えられる. 実際に, Q_m と R_{low} の相関が-1 に近づく試験は, 非線形劣化が見られた, 試験 1-2, 試験 2p-2 のみである. また, 言い換えると, Zone3 に達していないリチウムイオン電池は, 線形劣化といえるであろう. なぜならば, 試験 2p-3 は, Q_m と R_{low} の相関がほぼ 1 に近く, Zone2 に達していると予想されるが, 線形的に劣化しているからである. また, 試験 1-1, 試験 2p-1 においても, Q_m と R_{low} の相関が 1 に近づき, そして, -1 に近づいているため, Zone2 から, Zone3 に移行している段階であると予想され, Zone3 に達していないことが予想される.

試験 1-2, 試験 2p-2 のみ Zone3 に到達した原因を考察する. 原因は 2 つあると考えられる. 1 つは, CV 充電時間の違いである. 試験 1-2, 試験 2p-2 はともにタイプ C に試験であり, タイプ A の試験 1-1, 試験 2p-1 に比べて, CV 充電時間が長い. また, 文献[7]によると, リチウムイオン電池は高電圧状態が続くと, 劣化が促進されることが知られている. よってタイプ C の試験は劣化の進行が早く, Zone3 に到達するのも早いと考えられる.

2 つめは, 放置期間である, タイプ C の試験で, 唯一線形劣化であった試験 2p-3 は, 放置期間が試験 1-2, 試験 2p-2 に比べ短い. 文献[8]によると, 保存劣化による劣化も小さく, Zone の移行も遅いことが予想され, Zone3 に到達することがなかったと考えられる.

5. むすび

本文では, リチウムイオン電池の劣化モデル化を目指し,

サイクル劣化試験において見られた, 非線形劣化の原因に関して, 最大推定放電容量 Q_m , 内部抵抗 R_{low} , 放電容量 Q_d という 3 つの値を用いて解析を行った. 解析を行った結果, 非線形劣化が起こった試験に関しての Q_d の減少に関しては 3 段階に分けることができた. そして, Zone3 にて, Q_m の減少, R_{low} の増加が同時に起こり, リチウムイオン電池は非線形劣化を起こすと結論づけた.

今後の課題として, 放置期間, CV 充電時間の違いが与える劣化への影響を定量的に判断. また, R_{low} を厳密に内部抵抗成分と濃度分極成分に分けることで, さらなる原因がわかるであろう.

参考文献

- [1] Christopher D. Rahn, Chao-Yang Wang, Battery Systems Engineering, John Wiley & Sons, 2013.
- [2] H.Rahimi-Eichi, U.Ojha, F.Baronti, M-Y.Chow, "Battery management system: An overview of its application in the smart grid and electric vehicles," IEEE Ind. Electron. Magazine, vol.7, no.2, pp.4-16, 2013.
- [3] D.Andrea, Battery Management Systems for Large Lithium-Ion Battery Packs, Artech House, 2010.
- [4] M.Shahriari, M.Farrokhi, "Online state-of-health estimation of VRLA batteries using state of charge," IEEE Trans. Ind. Electron., vol.60, no.1,pp.191-202, 2013.
- [5] 工藤徹一, 日々野光宏, 本間格, リチウムイオン電池の科学, 内田老鶴圃, 2010.
- [6] 明神正雄, 徳永翔也, 松田智行, 今村大地, "リチウムイオン電池の劣化要因解析", JARI, 2014.
- [7] S.S.Choi, H.S.Lim, "Factors that Affect Cycle-Life and Possible Degradation Mechanisms of a Li-ion Cell Based on LiCoO₂", Journal of Power Sources, 111, pp.130-136, 2002.
- [8] 市村雅弘, 下村誠, 竹野和彦, 代田玲美, 高野和夫, "小型リチウムイオン電池の寿命特性", 電子情報通信学会技術研究報告 電子通信エネルギー技術, vol.105, no.197, pp19-