

リチウムイオン電池の内部状態を予測して劣化挙動を高精度に算出する Semi-Physical Model

Semi-physical Model that Predicts Internal State of Lithium-ion Batteries and Calculates Degradation Behavior with High Accuracy

富 永 由 騎¹

Yuki TOMINAGA

加 我 正¹

Tadashi KAGA

大 道 馨¹

Kaoru OMICHI

西 本 有里佳¹

Yurika NISHIMOTO

要 旨

車載用リチウムイオン二次電池の長期間における耐久性を高精度に予測するため、リチウムイオン二次電池性能の性能発現メカニズムに基づいた劣化シミュレーションモデルを開発した。これまで、リチウムイオン二次電池の長期耐久性を担保するにはそれに相応する長期間のテストや設計値に予測精度の観点から大きなマージンが必要であった。本モデルの性能を算出するモデル部は劣化メカニズムに影響する物理量を説明変数に用いた Physical Model とし、各因子の劣化挙動は実験結果から学習する Empirical Model としたハイブリッド構造を有する Semi-Physical Model を提案した。その結果、耐久性の予測精度が向上し、長時間における性能劣化遷移の非線形挙動を表現できることを示した。しかし、その内部状態を解体解析によって取得する場合、モデル学習に多くの開発コストが必要となるため、本検討では学習コストの低減による適用性の向上も狙い、内部状態の測定はリチウムイオン二次電池を解体せずに電圧、電流データから算出するアプローチを選択した。これにより、設計に必要な余裕度を小さくし、利便性を向上することが可能になる。

ABSTRACT

A degradation simulation model based on the mechanism of lithium-ion rechargeable battery performance expression was developed in order to predict the long-term durability of on-board lithium-ion rechargeable batteries with high accuracy. Up to now, guaranteeing the long-term durability of lithium-ion rechargeable batteries required correspondingly long-term testing and design values with a large margin in terms of prediction accuracy. In the developed model, the model portion that calculates the battery performance was made into a physical model using the physical quantities that influence the degradation mechanism as explanatory variables, and the degradation behavior of each factor was made into an empirical model that is trained from the test results. The model with this hybrid structure was proposed as a semi-physical model. As a result of this, accuracy in predicting durability was increased, and a capability to represent the non-linear behavior of performance degradation transition over long periods of time was indicated. When the internal state of that model is to be acquired by disassembly analysis, however, model training incurs a high development cost. For this investigation, therefore, the approach of determining the internal state by calculation from voltage and current data was chosen rather than that of disassembling lithium-ion rechargeable batteries to measure their internal state. This choice was also intended to increase the applicability of the approach by reducing the training cost. In this way, it becomes possible to reduce the size of the extra margin necessary in design as well as to enhance convenience.

1. ま え が き

近年、リチウムイオン二次電池 (LiB) はエネルギー密度の高さから、脱カーボン社会に向けた電気自動車の動力源としてニーズが高まっている⁽¹⁾⁻⁽³⁾。車載用 LiB は 10 年以上の長期間にわたる耐久性能が求められる⁽¹⁾。LiB の長

期間における性能劣化遷移は時間や充放電回数のべき乗に対する直線挙動から屈曲する非線形な挙動を示すことがあり、その耐久性の見通しを正確に予測することが容易ではない (Fig. 1)^{(4), (5)}。LiB の性能劣化遷移が非線形を示す理由として、LiB の性能を発現させる複数の因子の経過時間に対する劣化挙動がそれぞれ異なるからと我々は考え

¹ 先進パワーユニット・エネルギー研究所

E-mail: yuki_tominaga@jp.honda

た^{(4),(6)}。一般的に、LiB の性能劣化は、取得したデータを用いて経験的 (Empirical) に外挿する手法や、温度や State of Charge (SOC) といった劣化因子の強度を上げて劣化挙動の確認時間を短縮する手法 (濃縮試験) を用いて予測している^{(7),(8)}。前者の場合、短い学習期間の教師データで学習した Empirical Model で長期間の予測をおこなうと、予測結果の信頼性が低下するリスクがある^{(3),(4),(9)}。また、後者の場合、複数ある LiB 性能の発現因子の劣化バランスが変わるため、単純な耐久時間の濃縮にはならず、劣化見通しの判断が容易ではないことをこれまでに示唆してきた⁽¹⁰⁾。これらのリスクに対応するため、長期の開発期間や耐久性の設計に大きな余裕代が必要な開発となっていた。

一方、それら課題を解決するために、物理現象 (Physical) に基づいた Physical Model が研究されている⁽¹¹⁾。しかし、下記二つの課題があり、純粋な Physical Model になっていない⁽⁹⁾。一つ目は、モデル学習には極板厚みや電解液の塩濃度など各種物性値が必要になる。そのため、LiB を設計、製造していないユーザはそれら情報の入手が難しく、モデルの作成が容易ではない。二つ目は、原理式は理想的な状態であり、現実の挙動とは合わないことが多い。そのため、モデル式はその差異を調整する補正係数を使い、各挙動を相似形で表現している。

そこで、我々は、LiB 性能の発現因子をもとに LiB 性能を算出するモデル部を Physical Model にし、それら発現因子の劣化挙動は実験結果から学習する Empirical Model にした Semi-Physical Model⁽⁴⁾を提案し、それら課題の解決を試みた。本論文では、以下 2 章で非線形な劣化挙動を表現可能にする劣化シミュレーションモデルについて、3 章でその学習方法と精度検証結果について、4 章で加温による濃縮試験におけるモデル技術を用いた考察について述べる。

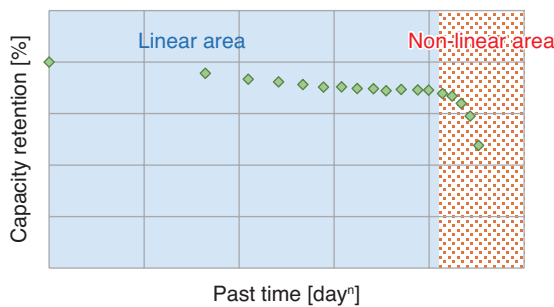


Fig. 1 Degradation transition into non-linearity

2. 劣化シミュレーションモデルの構築

2.1. 劣化モデルの狙いとコンセプト

Semi-Physical Model の構築手法について説明する。まず、LiB において使用する材料や設計値に依存しない性能

発現メカニズム部分を Physical Model 部として扱う。次に、使用する材料や設計値に依存する因子部分はテスト結果に基づいて数学的に学習する Empirical Model 部として扱う。Empirical Model の学習は、それら因子ごとに劣化原因となる負荷に対する変化挙動を耐久テストにより測定し、モデルを学習するための教師データとする。各因子の劣化挙動を経験的にモデル学習することで理論的、理想的な状態に合わない部分を補正可能にし、かつ、Physical Model で必要な各種物性値を必要としないため、Physical Model と比べて適用性を高めることが可能になる。加えて、LiB 性能の発現因子ごとに注目すると、それら因子は単一メカニズムであり、それぞれのセオリーに従った線形な劣化遷移を示す。例えば、負極活物質表面と電解液界面に生成される Solid Electrolyte Interphase (SEI) 被膜の成長挙動はルート則に則する⁽¹²⁾。従って、教師データより長期間の領域の予測は時間の平方根に直線を外挿をして推定しても誤差の小さい予測ができる。これらにより、時間や充放電回数に対して非線形な劣化挙動を表現可能にする。LiB 性能は複数因子の組合せで発現するため、一つの因子が劣化挙動を支配的に決定している場合は線形劣化を示す。しかし、その支配因子が別因子に切り替わる場合は非線形な劣化挙動になる。そのため、性能発現因子を個別にモデル化し、メカニズムに基づき因子を組み合わせて性能を算出すれば非線形な劣化挙動を表現できる。また、計算で劣化を仮想的に試算するため、テストと比較して時間の制約を無くした検討が可能になる。

モデル中の説明変数となる LiB 性能の発現因子の変化は解体解析により測定されることが一般的である。このような手法では、解体した時点で供試体の耐久テストはそれ以降おこなうことができない。従って、一つの劣化遷移挙動を学習するために複数の供試体を同じ条件で劣化させ、劣化進度の異なる供試体を作成する必要がある。この方法では教師データの取得に多くの供試体と解析が必要になる。そこで、本検討では、電池を解体せずに取得できる、電流、電圧データを用いて解析するアプローチで実施した。

2.2. シミュレーションモデルの構造

2.2.1. 定格容量モデル

本項では、容量の発現メカニズムを基にした定格容量モデルの構成を説明する。LiB の定格容量の発現メカニズムと算出の概念図を Fig. 2 に示す。図で示すように、定格容量は次の四つの説明変数が関係して発現している。この関係性に従えば定格容量を算出する⁽¹³⁾ことができる。

- (A) 正極 Ah-Open Circuit Potential (Ah-OCP) カーブ
- (B) 負極 Ah-OCP カーブ
- (C) $OCV_{\max}$ [V]
- (D) $OCV_{\min}$ [V]

つまり、定格容量の劣化は、これら (A)-(D) が変化する

ことで生じると定義できる。本検討ではこれら (A) - (D) の変化挙動を Empirical に学習させる。ただし、(C) は仕様で定められた電圧値で定義できるため、今回は定数として扱った。(D) は仕様で定められた電流値における、同様に仕様で定められた電圧値まで Constant Current 放電された際の Open Circuit Voltage (OCV) であり、LiB の内部抵抗の劣化に伴いその値は耐久中に変化するため、本検討では $OCV_{\min}$ は劣化に伴う LiB の内部抵抗の関数とした。 $OCV_{\min(t)}$ のモデル式は初期値 ($OCV_{\min(t_0)}$) からの変化量をセルで取得したインピーダンス (IMP) との相関が一番高い周波数の抵抗成分 ($R_{IMP(t)}$) を抽出し、式 (1) でモデル化した⁽¹³⁾。式 (1) 中の $R_{IMP(t)}$ は後述する内部抵抗モデルの算出結果によって与えられる。式中 d は実測した $OCV_{\min(t)}$ に式 (1) で合うように学習した補正係数である。

$$OCV_{\min(t)} = OCV_{\min(t_0)} + d \times R_{IMP(t)} \quad (1)$$

本検討では、Ah-OCP の Ah 軸は初期の 0% SOC 時を基準の 0 Ah として表現し、基準 Ah と表現する。これらより定格容量は下記の式 (2) の関係で表すことができる。

$$\begin{aligned} \text{定格容量}_{(t)} &= f(\text{正極 Ah-OCP カーブ}_{(t)}, \\ &\quad \text{負極 Ah-OCP カーブ}_{(t)}, OCV_{\max}, OCV_{\min(t)}) \quad (2) \end{aligned}$$

t 時点における定格容量_(t) は、同時点での正極の電気特性 (正極 Ah-OCP カーブ_(t)) と負極のそれ (負極 Ah-OCP カーブ_(t)) の組合せから LiB の Ah-OCV 特性が決まり、かつ、100% SOC 時の OCV ($OCV_{\max}$) と式 (1) で算出した 0% SOC 時の OCV ($OCV_{\min(t)}$) で LiB の定格容量として使用可能な Ah 範囲を算出する。

劣化に伴う (A) の変化は初期のそれに正極の容量維持率を乗じて基準 Ah 軸を変化させることで表現する。Ah-OCP カーブを変化させる際は耐久時のセル電圧に応じた正負極それぞれの電位の位置を基準 Ah 軸方向に固定し、Ah-OCP カーブ形状を基準 Ah 軸方向に変化させる (Fig. 3)。また、(B) は (A) と同様に負極の容量維持率による変化に加え、SEI 生成の副反応により、正極 Ah-OCP カーブに対し負極

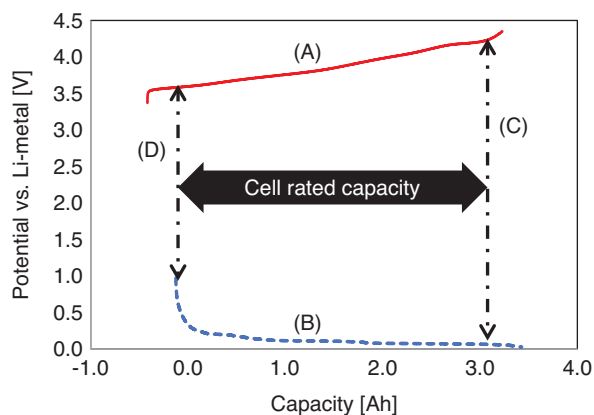


Fig. 2 Mechanism of capacity calculation

Ah-OCP カーブが高電位側にシフトするため (以降、負極 Ah シフト)、負極 Ah-OCP カーブを基準 Ah 軸に対し平行移動させることで、劣化後の (B) を表現した⁽⁴⁾ (Fig. 4)。

2.2.2. 内部抵抗モデル

本項では、内部抵抗の発現メカニズムを基にした定格容量モデルの構成を説明する。LiB の内部抵抗の発現メカニズムの概念図を Fig. 5 にセルの断面図にて示す。LiB の内部抵抗は複数成分が合成されて発現しており、通電することで、電子の移動 (i) (viii)、Li イオンの挿入脱離反応 (ii)

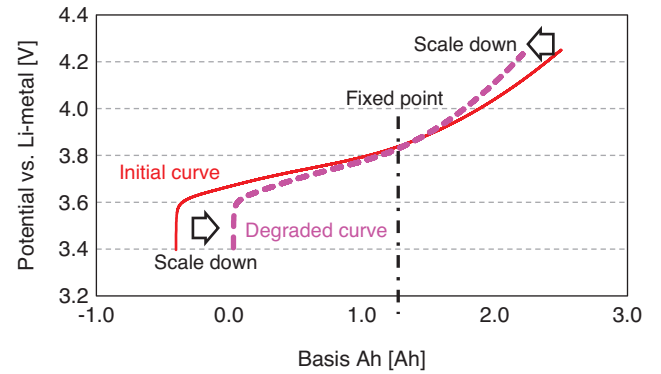


Fig. 3 Calculation of aging cathode curve

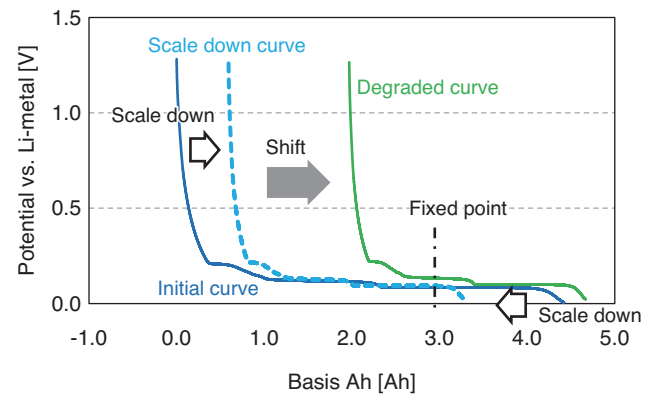


Fig. 4 Calculation of aging anode curve

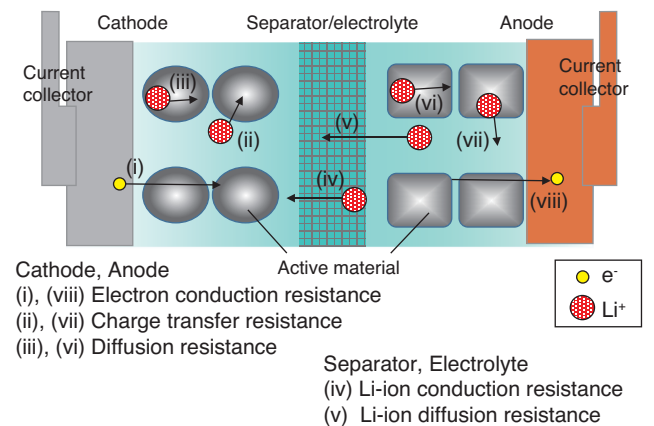


Fig. 5 Mechanism of internal resistance calculation

(vii), Li イオンの拡散移動 (iii)-(vi) の順でそれぞれに由来する内部抵抗が発生する。

本検討では Fig. 6 に示す等価回路で LiB の内部抵抗を表現し、次の六つを説明変数として扱った⁽¹⁴⁾。

- (R_0) 電子伝導抵抗とイオン伝導抵抗 [Ω]
- (R_1) 負極の反応抵抗の抵抗成分 [Ω]
- (CPE_1) 負極の反応抵抗の電気二重層成分
- (R_2) 正極の反応抵抗の抵抗成分 [Ω]
- (CPE_2) 正極の反応抵抗の電気二重層成分
- (CPE_3) 拡散抵抗

これら六つの成分で発現する抵抗の総和が LiB の内部抵抗となり、その劣化は 2.2.1. 項と同様、これら成分が変化することで生じる。六つの抵抗は通電時間に依存性を有し、それらは等価回路を用いた通電時間の関数で表現できるため、それら組合せによる LiB 全体の内部抵抗の算出を Physical に実施する。一方、説明変数となる各内部抵抗はテストにより取得した変化挙動を Empirical に学習させる。内部抵抗の成分ごとにモデル化した構造を有することで、劣化に伴う正負極の反応抵抗や拡散抵抗の時間依存性の変化を表現可能にし、より精度の高い内部抵抗推定を可能にした。

内部抵抗は一般的に電流 - 電圧 (I-V) 特性の傾きから算出する Direct Current Resistance (DCR) で評価されるため、本モデルは Fig. 6 の等価回路から DCR に変換して出力する。I-V 特性は、その評価方法の都合上、純粋な抵抗値だけではなく通電に伴う OCV の変化も計測される。そこで、本モデルにおいても電流の印加により発生する Closed Circuit Voltage (CCV) の算出には、過電圧に加え、通電した際の SOC の変化に伴う OCV の変化を加味した。先述した 2.2.1. 項の算出結果を用いることで、通電による電荷量の変化に伴う OCV の変化量 (ΔOCV) を算出し、内部抵抗による過電圧 (ΔV) との和 (ΔV_{total}) から I-V 特性を算出することで正確な DCR を算出した (Fig. 7)。また、内部抵抗による過電圧 (ΔV) は、Fig. 6 の等価回路から時間 (t) の関数として解くことで算出した [式 (3)]⁽¹³⁾。

$$CCV = OCV - I \times \left[R_0 + R_1 \times \left\{ 1 - \exp \left(\frac{-t}{R_1 \times C_1} \right) \right\} + R_2 \times \left\{ 1 - \exp \left(\frac{-t}{R_2 \times C_2} \right) \right\} + \frac{t^{CPE_3}}{CPE_{3-T} \times CPE_{3-p}} \right] + \Delta OCV \quad (3)$$

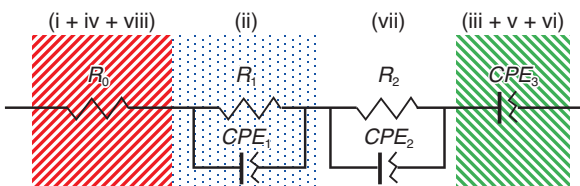


Fig. 6 Equivalent circuit of internal resistance

CPE は電気二重層容量を表す T 値とナイキスト線図の円弧の潰れ具合を表す p 値をもつため、 CPE_n ($n = 1 - 3$) のそれらを CPE_{n-T} , CPE_{n-p} で式中に示す。

電流印加に伴う電圧過渡応答を計算する際、Fig. 6 の等価回路で用いている CPE と R の並列回路では計算ができない。そこで、式 (4) を用いることで CPE_n とそれに並列接続されている抵抗成分の R_n を用いて C_n に変換して過渡応答計算を実施した。

$$C_n = CPE_{n-T} \frac{1}{CPE_{n-p}} \times R_n \frac{1 - CPE_{n-p}}{CPE_{n-p}} \quad (4)$$

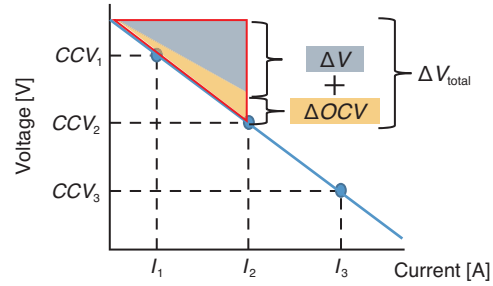


Fig. 7 How to calculate I-V characteristics

3. モデルの学習とシミュレーション結果

3.1. 学習方法

本章では、各モデルの Empirical Model 部の学習方法の概要を説明する。本検討では実験計画法をベースに単一因子実験法により劣化に影響する要因ごとに複数水準で耐久テストを実施し、教師データを取得した⁽¹⁵⁾。各説明変数に対応する劣化要因以外の負荷条件を一定にして耐久テストを実施した。本検討で想定した LiB の劣化要因を Table 1 に示す。

各モデルの説明変数を抽出する非解体による分析方法はそれぞれの項で後述する。取得した各説明変数の劣化挙動は下記の式 (5) と (6) を候補式としてフィッティングをおこない、当てはまりの良い方を選択した。

$$y = a \times x^b + c \quad (5)$$

$$y = a \times \ln(x) + c \quad (6)$$

この際、 a は耐久条件ごとに、 b は放置劣化条件と通電劣化条件でそれぞれ共通の一つの値をもつ定数として説明変数ごとに導出した。次に、導出した係数 a を劣化要因の数を次元数に持つ多次元面において曲面フィッティングをおこない、劣化係数マップを作成した。本検討では、モデル学習のための耐久テストは負荷を印加する耐久期間の 4 ヶ月と、その間の性能変化を測定に必要な 2 ヶ月の計 6 ヶ月を実施し、耐久開始時と耐久途中は耐久時間の 1 週目、2 週目、4 週目、以降 4 週刻みで計 8 回の性能測定を実施した。

Table 1 List of degradation factors

Factor	Degradation factor
Rated capacity	Cathode capacity
	Temperature, Average cathode SOC, Cathode SOC width, Cathode current density (Charge, Discharge)
	Anode capacity
Internal resistance	Temperature, Average anode SOC, Anode SOC width, Anode current density (Charge, Discharge)
	R_0
	Temperature, Average cell voltage, Cell voltage width, Cell current density (Charge, Discharge)
	R_{1i}, CPE_{1i}
	Temperature, Average anode SOC, Anode SOC width, Anode current density (Charge, Discharge)
	R_{2i}, CPE_{2i}
	Temperature, Average cathode SOC, Cathode SOC width, Cathode current density (Charge, Discharge)
	CPE_3
	Temperature, Average cell voltage, Cell voltage width, Cell current density (Charge, Discharge)

3.1.1. 定格容量モデルの説明変数の解析方法

本項では定格容量モデルに用いる各説明変数の解析方法について説明する⁽¹³⁾。2.2.1. 項にて先述した説明変数 (A) - (D) を、電池を解体せずに取得するため、 dV/dQ 解析と充放電曲線解析を用いた。セルで取得した Ah- dV/dQ カーブから得られる負極由来のピーク (同図中矢印) 位置が合う様に、あらかじめ同じ仕様のセルの初期品から切り出した負極板から取得した Ah- dV/dQ カーブをフィッティングすることで負極容量を抽出した (Fig. 8)。

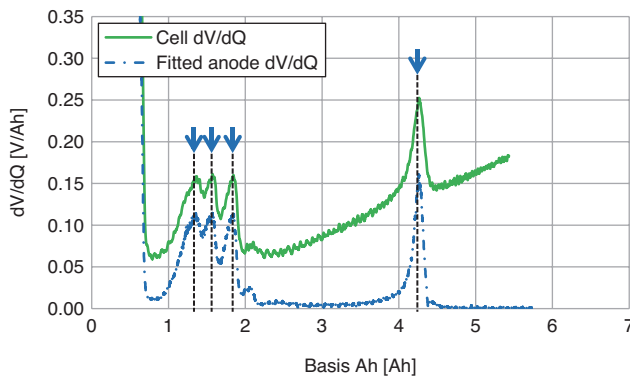


Fig. 8 Anode fitting

次に、セルで取得した充電カーブから Fig. 8 で定義した負極 Ah-Closed Circuit Potential (CCP) カーブを減じて、セル内の正極電位カーブを算出する。これに合う様に、負極同様、あらかじめ取得した正極の Ah-CCP カーブをフィッティングすることで正極容量を抽出した。Ah シフト量は上記で定めた正極と負極 Ah-CCP カーブを用いて、耐久前後の同じ電位における Ah 位置の変化量から抽出した。

3.1.2. 内部抵抗モデルの説明変数の解析方法

本項では内部抵抗モデルに用いる各説明変数の解析方法⁽¹⁴⁾について説明する。一般的に LiB の内部抵抗成分の分離手法には電気化学インピーダンス分光法 (EIS) が用いられるが、車載用 LiB の内部抵抗値は数 $m\Omega$ と非常に小さく、かつ、常温においては正負極の反応抵抗の発現周波数が非常に近いため、常温で取得した IMP データから正負極それぞれの反応抵抗を導出することは容易ではない。加えて、出力要求が大きく、出力時に流す電流レートや時間も大きいため、拡散抵抗成分は IMP を静的な状態で取得する EIS では出力時の動的な値を正確に取得することができない。そこで、本検討では伝導抵抗 (R_0) は常温の EIS による IMP 解析、各反応抵抗 (R_1, CPE_1, R_2, CPE_2) は低温 IMP 解析⁽¹⁶⁾、拡散抵抗 (CPE_3) は常温の I-V 特性評価時の電圧過渡応答データの解析と各抵抗成分の特性に合わせて取得する方法を用いて抽出した。各抵抗成分を同定するための回路は Fig. 6 に示す等価回路を用いた。CPE₃ は、各種 IMP 解析により同定した $R_0, R_1, CPE_1, R_2, CPE_2$ の値を設定した等価回路を用いて、電流印加に対する電圧の過渡応答に合う値を最小二乗法により導出した。

3.1.3. シミュレーション方法

シミュレーションフローを Fig. 9 に示す。負荷条件の

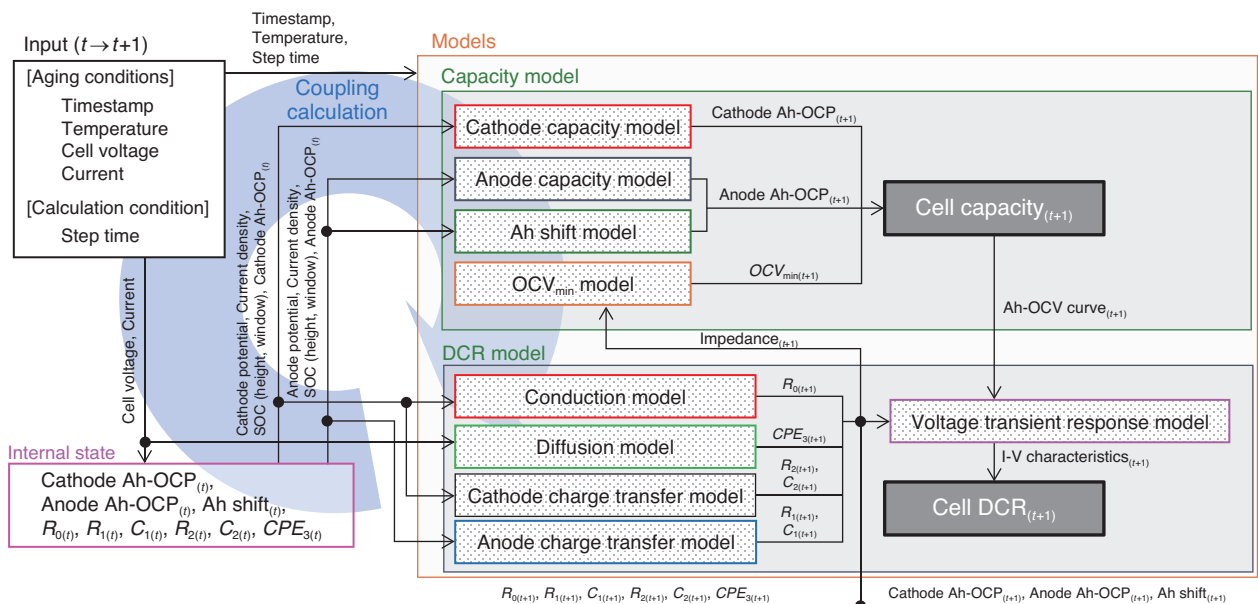


Fig. 9 Simulation flow

Table 2 Model formula and differential equation

	Model formula	Differential equation
n-th power type	$y = a \times x^b + c$	$\frac{dy}{dx} = \frac{a^{1/b} \times b}{(y-1)^{(1/b-1)}}$
Natural log type	$y = a \times \ln(x) + c$	$\frac{dy}{dx} = a \times e^{-(\frac{1-y}{a})}$

Time model : $x = \text{time}$
 Energization model: $x = \text{Ah}$

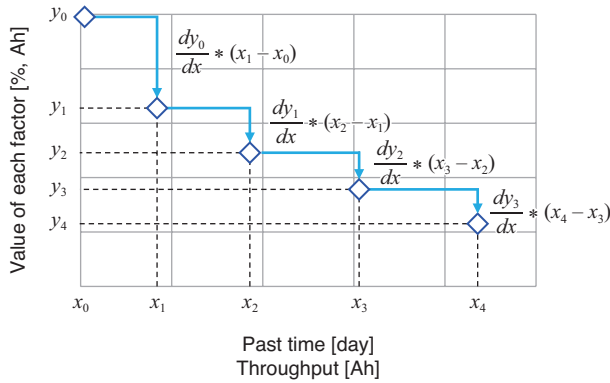


Fig. 10 Factor amount calculation method

電圧と電流は、その時点 (t) での LiB の内部状態から正負極それぞれに対する負荷に換算し、各モデル式へインプットする。また、各モデル式において算出された結果で内部状態の更新をおこない、次の時点 ($t+1$) の計算をおこなう。各モデルは、説明変数ごとに決定したモデル式に応じて定義できる単位期間あたりの変化量を算出する微分式 (Table 2) を用い、それに負荷条件により決定される係数 a を読み込むことで単位時間あたりの変化量を算出し、その結果を積分していくことで劣化挙動を算出する (Fig. 10) ⁽¹⁵⁾。

経時による劣化はシミュレーションで劣化積算するステップ期間でマイナー則を用いて、時間の加重平均により劣化係数と基準 SOC を、通電による劣化はそれぞれ抽出したパルス負荷に応じて劣化係数と基準 SOC を算出し、算出する単位区間あたりの変化量を積算した ⁽¹³⁾。

3.2. シミュレーション結果

3.2.1. 容量モデル

耐久テストにおける劣化推移の算出結果を Fig. 11 に示す。Empirical Model (本検討ではべき乗則モデルを用いて比較評価を実施) での劣化推定は耐久が進むにつれ実測結果から外れていくのに対し、本モデルの算出結果では耐久末期の劣化が非線形を示す領域においても、実測結果に則した算出ができています。

3.2.2. 内部抵抗モデル

3.2.1. 項と同様に劣化推移の算出結果を Fig. 12 に示す。容量モデルと同様、Empirical Model と比べ、耐久末期においても実測結果に則した算出ができています。

3.3. まとめ

検証結果から、本シミュレーションモデルが従来の Empirical Model では表現できなかった長期間の劣化遷移における非線形挙動の表現を可能にしたことを実証した。また、耐久条件の負荷を上げた条件において、劣化遷移の形状や LiB 内部の劣化状態が異なることを示すことができた。

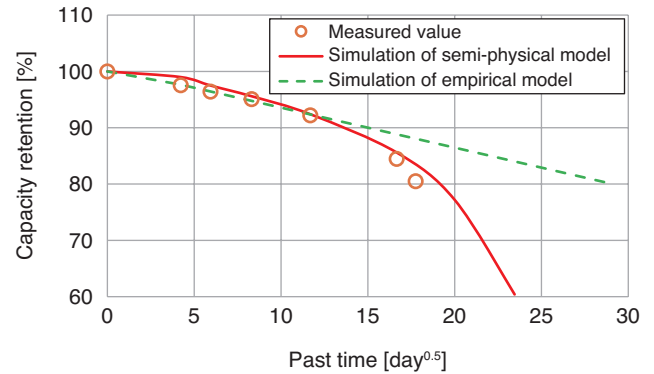


Fig. 11 Verification result of capacity model

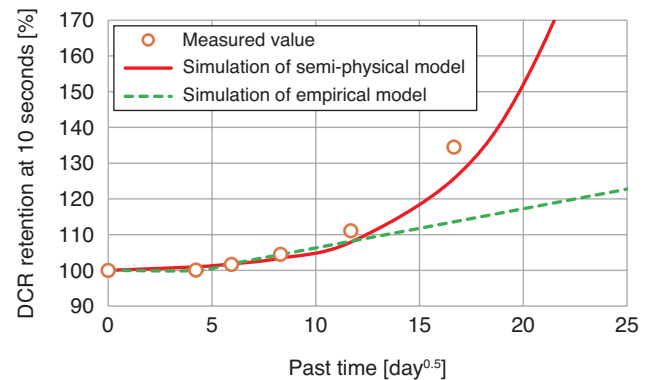


Fig. 12 Verification result of DCR model

4. 濃縮条件における内部劣化状態の表現

4.1. 容量モデル

濃縮試験による内部劣化状態の違いを確認するため、温度の負荷のみを変えてモデル試算した劣化挙動の比較を Fig. 13 に示す。劣化遷移を比較すると、高温条件での劣化挙動は容量維持率 85% 付近で屈曲するタイミング (図中矢印) が発生して非線形挙動を示しているのに対して、低温では屈曲するタイミングが発生せず線形挙動を示している。これは、加温による濃縮試験において同じ劣化形態ではないことを示唆している。両条件の容量維持率 60% 時点における各因子の劣化状態を Table 3 に示す。これより、

Table 3 Simulation result at capacity retention of 60%

	Aging condition	
	High temperature	Low temperature
Cathode capacity retention	85.2%	87.0%
Anode capacity retention	31.7%	59.6%
Ah shift value	0.11 Ah	0.09 Ah

容量維持率が同じでも、各因子の劣化量は異なり、温度が異なる両試験では劣化状態が同じではないことが分かる。これらの検討結果から、耐久負荷を上げた濃縮試験における、内部の劣化状態とそれに伴う劣化遷移形状が異なる挙動を本シミュレーション技術で表現が可能であることを示した。

4.2. 内部抵抗モデル

容量モデルと同様、濃縮試験による劣化挙動の違いの試算結果を Fig. 14, Table 4 に示す。内部抵抗の劣化挙動においては両条件で劣化遷移の屈曲が発生したが、その発生するタイミング (DCR 維持率値) が異なる挙動が算出された (Fig. 14 中矢印)。両条件の DCR 維持率 150% 時点にお

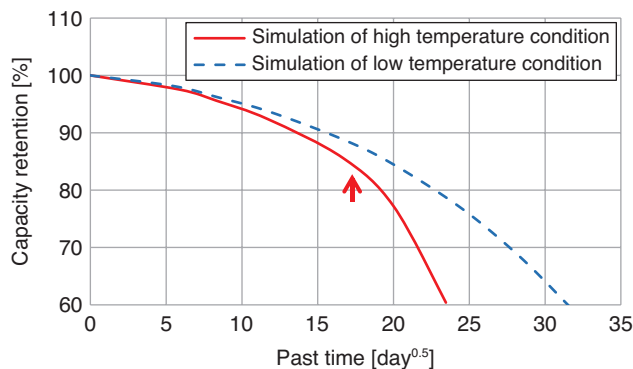


Fig. 13 Difference in capacity degradation behavior due to acceleration test

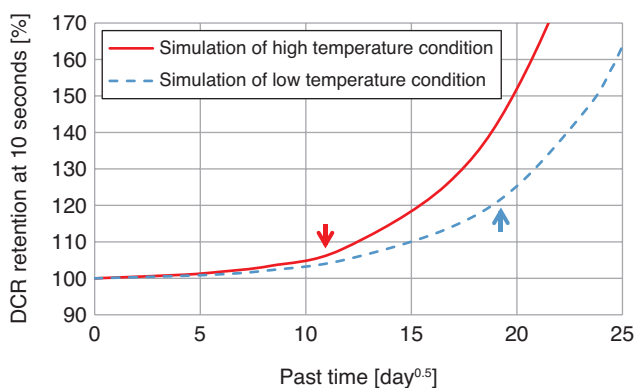


Fig. 14 Difference in capacity degradation behavior due to acceleration test

Table 4 Simulation result at DCR retention of 150%

	Aging condition	
	High temperature	Low temperature
Ohmic resistance retention	100.0%	100.0%
Cathode's reaction resistance retention	111.0%	117.7%
Anode's reaction resistance retention	211.0%	179.9%
Diffusion resistance retention	181.9%	273.7%

ける各因子の劣化状態を Table 4 に示す。これより、容量モデル同様、DCR 維持率が同じでも温度が異なる両試験では劣化状態が同じではないことが分かる。

この結果から、内部抵抗においても濃縮条件では劣化挙動 (Fig. 14) と劣化後の内部状態 (Table 4) に違いがあり、本シミュレーション技術ではそれが可能であることを示した。

5. 結言

性能発現メカニズムに基づいた Physical な構造と、テストにより実測したデータから学習する Empirical な構造を持つ Semi-Physical Model の構築により、長期間の劣化挙動を、一般的な Empirical Model であるべき乗則モデルと比べ、高精度に予測可能にした。加えて、負荷を上げた濃縮試験では実現が容易ではなかった、劣化遷移の表現や、内部劣化状態の把握ができるため、耐久性能評価に活用できる手法であることを示唆できた。本技術の活用により、新規 LiB 開発において、精度良く耐久性の見通し判断をおこなうことができ、加えて、耐久性設計の余裕代を確保するため、これまで電圧や電流、温度の使用範囲に大きな制限を設けていたが、本技術によりこの制限を減らすことで電気自動車の走行可能距離の拡大や加速性能といった利便性の向上が期待できる。また、この技術は開発時の利用だけでなく中古車市場やリユース市場において、LiB の長期間の余寿命推定だけでなく、内部劣化状態の違いを加味した寿命予測による用途とのマッチングなど、視点を変えた残価値診断にも応用できる。本技術は、電動自動車の普及や LiB のリユース活用をサポートすることができるツールとして期待できる。

参考文献

- (1) (独) 新エネルギー・産業技術総合開発機構: 二次電池技術開発ロードマップ 2013, (2013)
- (2) 富士経済: エネルギー・大型二次電池・材料の将来展望 2021- 電動自動車・車載電池分野編 -, (2021)
- (3) 経済産業省: 第 1 回 蓄電池産業戦略検討官民協議会, 資料 3 蓄電池産業の現状と課題について, (2021)
- (4) 富永由騎, 千葉裕, 三木雅信: 性能発現メカニズムに基づいたバッテリー性能の容量劣化推定モデルの構築,

- 第 58 回電池討論会, 2I14, p. 566, (2017)
- (5) 本藏耕平: リチウムイオン電池の劣化予測に向けた放電曲線の数理モデル構築, 九州大学大学院工学府博士論文, (2015)
- (6) 錢朴, 木下智博, 酒井洋, 古田照実, 川合光幹: 高出力用リチウムイオン二次電池の容量劣化解析, Honda R&D Technical Review, Vol. 30, No. 2, p. 89-98
- (7) 加地健太郎, 田中謙司, 秋元博路, 張静, 今村大地: リチウムイオン電池の劣化のモデル化に関する研究—劣化加速試験一年経過時点における報告—, 自動車技術会論文集, Vol. 44, No. 2, p. 429-434, (2013)
- (8) Park, J., Appiah, W. A., Byun, S., Jin, D., Ryou, M.-H., Lee, Y. M.: Semi-empirical long-term cycle life model coupled with an electrolyte depletion function for large-format graphite/LiFePO₄ lithium-ion batteries, Journal of Power Sources, Vol. 365, p. 257-265, (2017)
- (9) 錢朴, 遠藤広考, 古田照実, 川合光幹: リチウムイオン二次電池のカレンダー劣化モデル開発, Honda R&D Technical Review, Vol. 31, No. 1, p. 94-101
- (10) 富永由騎, 川村雅之, 武政幸一郎: 内部劣化状態を加味した容量劣化推定モデルの構築, 第 54 回電池討論会, 2B06, p. 101, (2013)
- (11) 山上達也, 高岸洋一: Li イオン二次電池における充放電 Li 輸送と劣化現象のモデル解析, R&D 神戸製鋼技報, Vol. 64, No. 2, p. 99-104, (2014)
- (12) Ploehn, H. J., Ramadass, P., White, R. E.: Solvent Diffusion Model for Aging of Lithium-Ion Battery Cells, Journal of The Electrochemical Society, Vol. 151, No. 3, A456-A462, (2004)
- (13) 加我正, 荒井洸, 堀満央, 富永由騎: 性能発現メカニズムに基づいたバッテリー性能の容量劣化推定モデル構築 第二報, 第 61 回電池討論会, 3A01, (2020)
- (14) 西本有里佳, 大道馨, 荒井洸, 富永由騎: 性能発現メカニズムに基づいたバッテリー性能の抵抗劣化推定モデルの構築, 第 61 回電池討論会, 3A02, (2020)
- (15) 富永由騎: 電気性能発現メカニズムに基づいたリチウムイオン電池性能の劣化推定モデルの構築, 電気化学, 第 89 巻, 2 号, p. 125-132, (2021)
- (16) Momma, T., Matsunaga, M., Mukoyama, D., Osaka, T.: Ac impedance analysis of lithium ion battery under temperature control, Journal of Power Sources, Vol. 216, p. 304-307, (2012)

■著 者■



富永由騎



大道馨



加我正



西本有里佳