

内部状態の推定により電池の健全性を可視化する 充電曲線解析法

Charging Curve Analysis Method to Visualize State of Health of Lithium-Ion Batteries through Internal State Estimation

森田 朋和 門田 行生 本多 啓三
 ■ MORITA Tomokazu ■ MONDEN Yukitaka ■ HONDA Keizoh

電気自動車 (EV) などに搭載される長寿命のリチウムイオン電池では、中古での買取りや販売、及びリユースが想定され、その際には電池の健全性を保証する残存価値評価が必要となる。

そこで東芝は、使用中の電池の特性を簡便に調べることができる充電曲線解析法を開発した。この手法は、充電時の電池挙動から、電池の正極と負極の活物質の開回路電位に基づき容量及び内部抵抗を推定するものである。この手法を用いた電池状態の算出アルゴリズムを作成し、当社製二次電池 SCiB™ を用いて電池特性の推定が可能であることを実証した。充電時の挙動から電池の健全性を把握できるようになり、残存価値の評価が容易になる。

Lithium-ion batteries are now widely used in electric vehicles (EVs) due to their long operating life exceeding 10 years, although the rate of performance degradation depends on the actual conditions of use. It is therefore necessary to evaluate the remaining value of the battery to ensure battery health when purchasing a used EV and reusing the battery itself.

To facilitate estimation of the remaining value of lithium-ion batteries, Toshiba has developed a charging curve analysis method for such batteries comprising a simple method of evaluating battery cell performance in actual use. This charging curve analysis evaluates the current battery cell performance, including its capacity and internal resistance, at the time of charging based on changes in the internal state due to degradation of the active materials in the battery cathode and anode. Experiments on SCiB™ batteries have confirmed that the performance of a newly developed battery state calculation algorithm using our charging curve analysis method is sufficient for practical application.

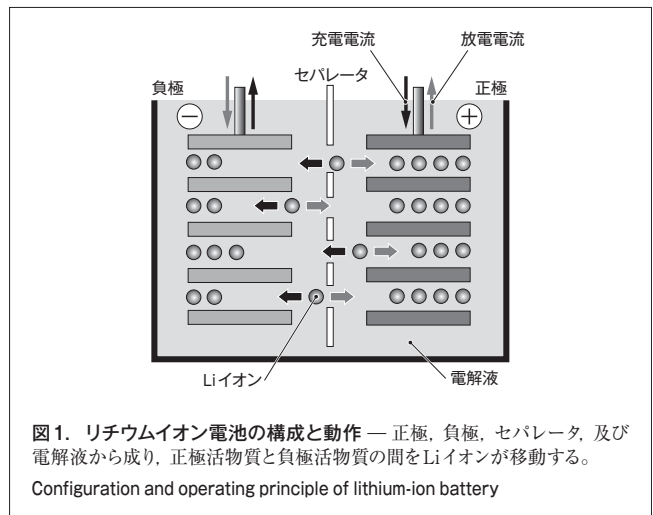
1 まえがき

近年、EVやプラグインハイブリッド自動車 (PHEV) といったエコカーがあいついで商品化されている。これらの車両は大量のリチウムイオン電池を搭載しており、車両コストの多くを電池のコストが占めている。これらの電池には車体と同じく10年以上の寿命が求められるが、リチウムイオン電池の劣化速度は温度や充放電回数及び電流値など使用条件により大きく変化することが知られており、同年式の車両でも、電池の劣化進行には大きな差が生じる可能性がある。

EVを中古車として買い取ったり販売したりする際に必要となるのが、電池の現在の状態を測定し評価して、電池価格の指標を提示する手法である。更に、電池の状態を測定する方法は、短時間で、特別な機器を必要とせず、低コストで実施できることが理想的である。

EVに搭載される電池は、運転中はアクセルの開閉やブレーキ時の回生電流などにより複雑な充放電動作を行うが、充電器による充電時にはSOC (State of Charge) が0%から100% (満充電) まで一定電流で一様に充電される。

東芝は、リチウムイオン電池の劣化状態の評価技術として、充電中の電池の電圧挙動 (充電曲線) に着目し、これを解析することで電池の状態を推定する手法 (充電曲線解析法) を



開発した^{(1), (2)}。ここでは、リチウムイオン電池の構成、充電曲線解析法の原理、及び当社製 SCiB™^{(3), (4)}を用いた動作検証の結果について述べる。

2 リチウムイオン電池の構成と電池劣化の過程

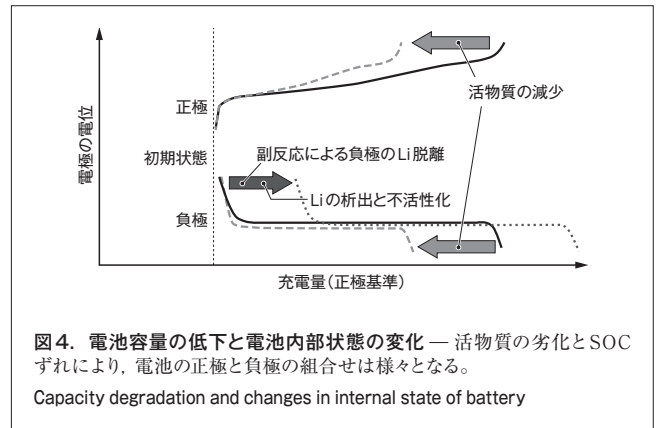
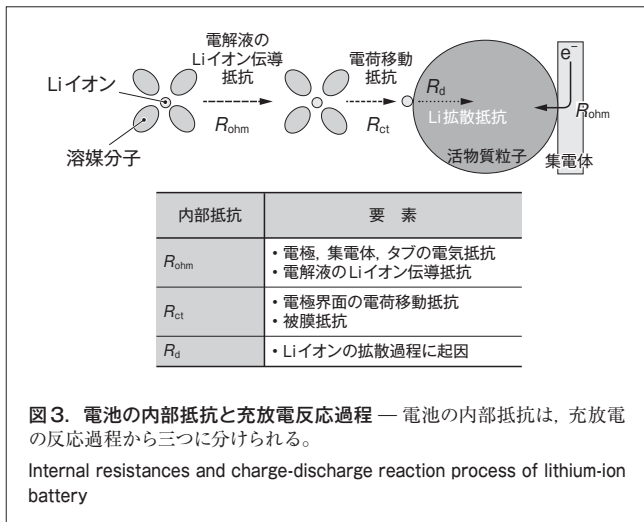
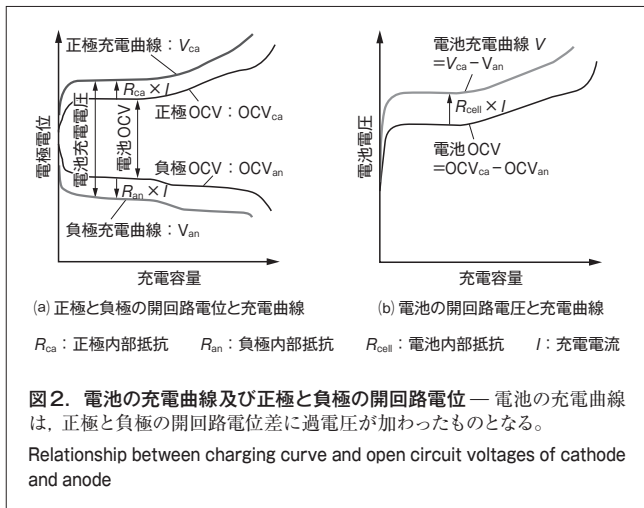
リチウムイオン電池の構成と動作を図1に示す。正極活物質を含む正極、負極活物質を含む負極、正極と負極の間に配

置されたセパレータ、及び電解液から成り、異なる電位でリチウム (Li) を吸蔵又は放出する正極と負極の間を、Liイオンが充電又は放電に対応して移動する。

活物質がLiを吸蔵する電位は結晶構造や構成元素などにより決まっており、種々の活物質ごとに、Li吸蔵電位 (開回路電位: OCV) と充電量の間には固有の関係 (OCVカーブ) がある。リチウムイオン電池においては、正極活物質のOCVカーブと負極のOCVカーブの差分が、この電池のOCVカーブとなる (図2)。

電池使用時には電池内部にも電流が流れ、内部抵抗により過電圧が生じる。充電中は内部抵抗により、正極と負極それぞれでOCVカーブに過電圧がプラスされ、図2に示したようにその電位差が電池の充電曲線となる。

電池の内部抵抗値は、図3に示すように、充放電反応におけるLiの移動反応過程からオーミック抵抗 R_{ohm} 、反応抵抗 R_{ct} 、及び拡散抵抗 R_d の三つに大別される。 R_{ohm} は電解液中でのLiイオンの伝導抵抗や正極と負極での電子抵抗、 R_{ct} は活



物質表面における電荷移動抵抗や被膜抵抗、また、 R_d は活物質粒子内部へのLiの拡散に伴う抵抗である。それぞれの抵抗成分で、劣化の速度、SOC、及び温度による変化が異なる。

電池の劣化過程においては、容量の低下及び内部抵抗の増加が進行する。このとき電池内部では、正極と負極の活物質の構造崩壊による減少や、各抵抗成分の増加を伴う表面被膜や不活性層の形成など劣化反応が進んでいる。劣化反応の進行は使用条件や環境により異なり、容量が同じ量だけ低下した電池でも、内部の状態は必ずしも同一ではない。図4に示すように、電池容量が低下した場合には様々な原因が考えられ、これらが組み合わされて容量の低下が生じている。主に、活物質の劣化 (活物質減少)、負極に充電されたLiの副反応による脱離 (SOCずれ)、及び炭素系負極における充電時のLiの析出と不活性化 (SOCずれ)、などがある。

正極と負極の劣化の差や組合せのずれなどが異なると、電池特性のSOC依存性やその後の劣化速度が変化する。このため、容量や内部抵抗などの電池特性を測定するだけでなく、内部状態の情報を得ることが、電池の残り寿命を予測するうえで重要である。充電曲線解析法は、このような電池内部の活物質の劣化を推定できるという点でも、電池の残存価値評価に適していると考えられる。

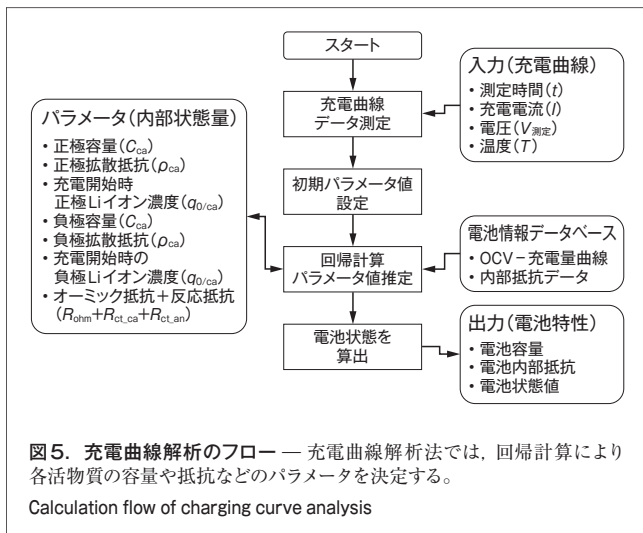
3 充電曲線解析法の原理と等価回路

電池の充電曲線は、図2に示したように、正極と負極のOCVカーブの差分に過電圧を加えたものとなる。そこで、充電曲線解析法では、正極と負極の活物質のOCVカーブを基準に、活物質の量及び内部抵抗値を変数として電池の充電曲線に対するフィッティング計算を行い、各変数の値を決定する。

充電曲線解析法における計算フローを図5に示す。

初めに充電中の電池の電圧、電流、及び温度を測定し、充電時間に対するこれらのデータが充電曲線として記録される。

電池のパラメータ (内部状態量) では、各活物質の特性と状態を容量 C 、初期充電量 q_0 (SOCずれに対応するパラメータ)、



R_{ct} 、及び拡散抵抗 ρ で表し、更に、電池全体のオーミック抵抗を R_{ohm} で表している。回帰計算で早く正確な値を同定するためにはパラメータの初期値が重要であり、通常では前回測定時又は電池初期状態のパラメータ値が初期値として使用される。

電池のデータベースには、必要な活物質と電池の情報があらかじめ収納されている。各活物質のOCVカーブ、内部抵抗成分のカーブ、及びそれらの温度依存性データである。

前記のパラメータを用いて、電池の充電曲線の計算値 (V 等価回路モデル (t, T)) は式(1)で表される。

$$V_{\text{等価回路モデル}}(t, T) = V_{ca}(t, I, C_{ca}, q_{0/ca}, \rho_{ca}) - V_{an}(t, I, C_{an}, q_{0/an}, \rho_{an}) + (R_{ct,ca} + R_{ct,an} + R_{ohm}) \times I \quad (1)$$

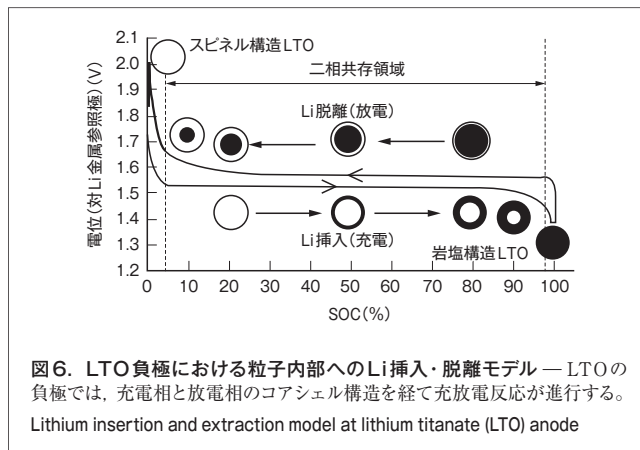
ここで、 V_{ca} と V_{an} は、OCVカーブを元に拡散抵抗の影響を考慮した活物質表面のLi濃度から求めた、正極及び負極の電位曲線である。また、 $R_{ct,ca}$ と $R_{ct,an}$ はそれぞれ正極と負極の反応抵抗を表す。

正極と負極の活物質のOCVに加えられた過電圧のうち、時間への依存性が微小であるオーミック成分及び反応抵抗による過電圧はオームの法則に従う。

フィッティング計算では、測定された充電曲線と等価回路曲線の残差 S が最小となるパラメータの値を式(2)から求め、決定したパラメータから、容量や内部抵抗などの電池特性、あるいは電池の劣化進行を表す電池状態値を出力する。

$$S = \sum (V_{\text{測定}} - V_{\text{等価回路モデル}}(t, T))^2 \quad (2)$$

以上の推定過程は、活物質が異なっても、基本的には活物質データを入れ替えることで活用でき、また、複数の活物質が混合された電極にも対応できる。ただし、活物質内部でのLiの拡散抵抗モデルは、各活物質について検討する必要がある。4章で述べる $SCiB_{TM}$ の解析においては、負極活物質のチタン酸リチウム (LTO) の粒子内部では放電相の電子導電性



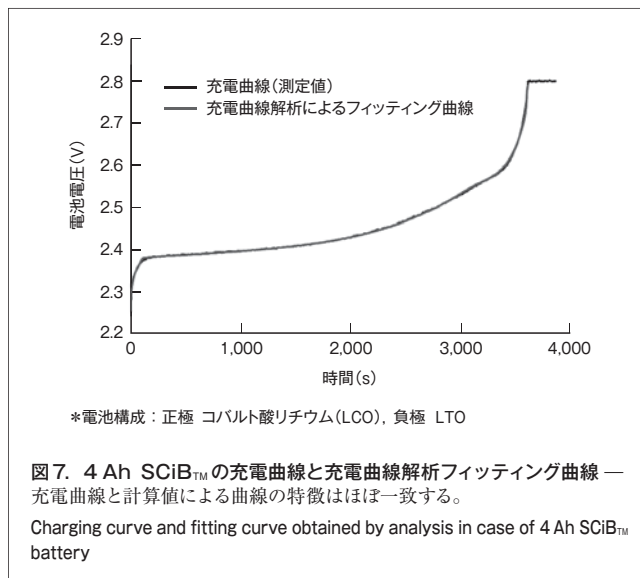
が非常に低く、自発的なLi拡散が進まないため、充放電過程で充電相と放電相のコアシェル構造をとると考えられており⁽⁵⁾ (図6)、負極の拡散抵抗を球体のLTO粒子内部への拡散過程モデルとした回帰計算を行っている。

4 充電曲線解析法による $SCiB_{TM}$ の劣化評価

ここでは、LTOの負極を用いた4 Ah $SCiB_{TM}$ に対し、充電曲線解析法を適用した例について述べる。

図7は、4 Ah $SCiB_{TM}$ において、1Cレート (1C: 4.2 A) で充電したときの充電曲線と、フィッティングにより求めた充電曲線である。このような充電曲線の解析を高温貯蔵試験及び充放電サイクル試験中の電池の充電曲線に対して行い、電池特性の低下を推定できるかどうかを検証した。

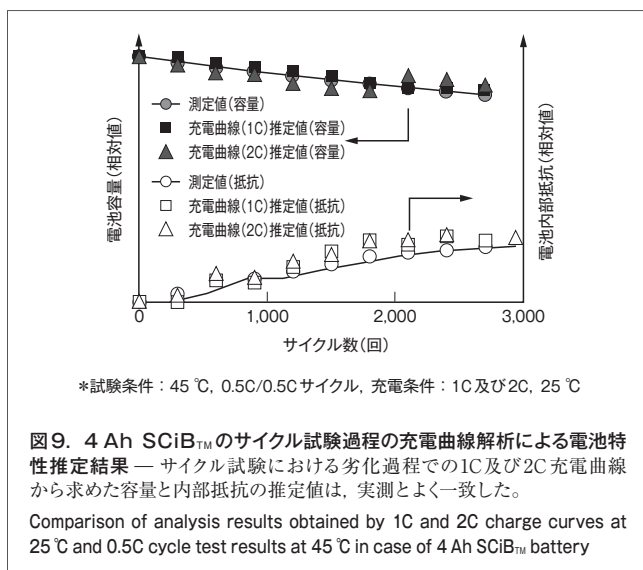
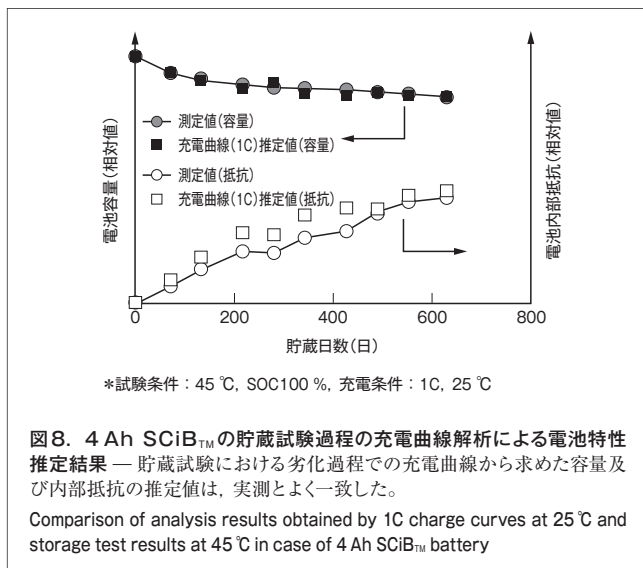
4 Ah $SCiB_{TM}$ の45℃貯蔵試験の過程で、一定期間ごとに充電曲線を測定して解析し、充電曲線の変化から電池特性の推定を行った。充電曲線解析法で算出された電池容量と内部抵



抗について、実測値と比較した結果を図8に示す。容量及び内部抵抗ともに実測値と推定値はよく一致しており、電池容量と内部抵抗の推定値から劣化の進行を評価することができる、と考えられる。

次に、サイクル試験において、一定のサイクル数ごとに充電曲線を測定し、充電曲線解析を行った結果を図9に示す。ここでは、充電電流値を1C及び2Cとした充電曲線についてそれぞれ解析した。サイクル試験中の電池においても、容量及び内部抵抗ともに実測値と推定値は良好な一致を示した。また、1C及び2Cの充電曲線からの推定値の差は、電池容量の減少や内部抵抗の増加が劣化により変化する量に比べて十分小さく、異なる充電電流値の充電曲線からの推定値でも、電池特性の変化の指標として有効であることが確認できた。

以上述べたように、4 Ah SCiB™の充電曲線解析法による電池特性の推定において、貯蔵試験中及びサイクル試験中の



様々な劣化状態の電池に対して、広い充電電流値の充電曲線を用いて劣化量の推定が可能であった。これらの結果から、EVに搭載されているような直接に特性を測定できない電池についても、充電曲線解析法を用いることで、充電時のデータを基に電池特性を推定できると考えられる。

5 あとがき

電池の充電曲線から電池特性を推定する充電曲線解析法を開発し、当社製SCiB™について、高温貯蔵や充放電サイクル時の電池特性の劣化を推定できることを実証した。充電曲線解析法は、充電曲線があれば簡単に電池パック内の各セルの特性が調べられる点で、リチウムイオン電池の劣化管理や価値評価の手法として有用である。

EVユーザーの利便性を考えると、様々な条件での充電曲線に対して解析の精度が高く、短時間でできることが重要である。中古EV市場の信頼性向上や電池のリユース実現に不可欠な技術の一つとして、今後、推定手法の更なる高精度化や高速化を進めていく。

文献

- 1) 門田行生 他. “充電曲線解析法によるリチウムイオン二次電池の状態算出アルゴリズム開発”. 第53回電池討論会予稿集. 福岡, 2012-11, 電気化学学会. p.56.
- 2) 森田朋和 他. “充電曲線解析法に基づくリチウムイオン二次電池の電池状態推定と余寿命評価”. 第53回電池討論会予稿集. 福岡, 2012-11, 電気化学学会. p.55.
- 3) 小杉伸一郎 他. 安全性に優れた新型二次電池SCiB™. 東芝レビュー. 63. 2. 2008. p.54-57.
- 4) 高見則雄 他. 耐久性と安全性に優れたハイブリッド自動車用新型二次電池SCiB™. 東芝レビュー. 63. 12. 2008. p.54-57.
- 5) Takami, N. et al. Lithium Diffusion in $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ Particles during Insertion and Extraction. Journal of Electrochemical Society. 156. 6. 2011. p.A725 - A730.



森田 朋和 MORITA Tomokazu

研究開発センター 機能材料ラボラトリー主任研究員。
新型電池の研究・開発に従事。電気化学会会員。
Functional Materials Lab.



門田 行生 MONDEN Yukitaka

電力システム社 電力・社会システム技術開発センター 電力蓄電ソリューション・配電システム開発部主務。蓄電池システムの研究・開発に従事。電気学会会員。
Power and Industrial Systems Research and Development Center



本多 啓三 HONDA Keizoh, D.Eng.

社会インフラシステム社 鉄道・自動車システム事業部 自動車システム統括部技監, 工博。SCiB™の市場開拓と利用技術開発に従事。溶接学会会員。
Railway & Automotive Systems Div.