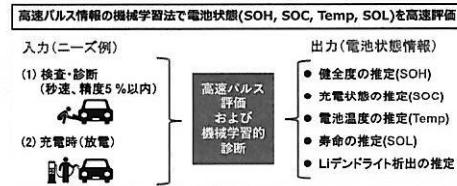


特集：リチウムイオン電池の状態把握と寿命評価

2. 高速パルスおよび交流インピーダンス測定による市販電池の劣化状態診断法の開発

小山 昇, 山口秀一郎,
大澤 康彦, 古館 林, 望月 康正



1. はじめに

リチウムイオン二次電池（LIBと略称）の用途は車載用や定置型電源など拡大を続けているが、その安全性を確保するための高速診断の計測手法の開発が求められている。関係する電池特性の電気化学的計測・評価のために、直流法によるいくつかの手法か、交流インピーダンス測定による手法を選ぶしかない¹。この中で、交流法に関しては、その測定にはノイズ対策などの特別な測定技術が必要となる。一方、直流法においては電池容量の出し入れ用の電圧、電流の外部端子をそのまままで使用できる可能性があり、簡易性に優れている。一般的な直流的手法では、これまで電流あるいは電圧パルスを外部から電池に印加し、その時の電圧あるいは電流の応答特性から判断する方法が使われているが、得られた過渡応答データ全体を劣化診断に用いることの有用性は認識されていない。この過渡応答特性は、抵抗成分のみでなく、抵抗成分とキャパシタ成分の並列回路（RC回路）モデル²を用いて表現できるが、この過渡応答をインピーダンス挙動に変換したナイキストプロットで表現とした時、同一電池を同一環境の計測条件下で測定した交流インピーダンス計測から得られるナイキストプロットとの間に相違があり、一致しない場合が多くあった。この不一致の原因は、両手法で得られた結果には、観察データそれ自身が異なる誤差を含んでいる、あるいは評価手法である“擬似等価回路の各種パラメータ値の変化”として正しく把握されていないことに原因があるようだ。特に、パルス幅が1~100秒間の電流パルスを使用した時に得られる過渡応答の信号は、周波数掃引型の交流インピーダンス測定法（FRA法）から得られる信号強度と比べると同じ時間帯域で著しく弱い。よって、直流法計測では、得られる信号の強度および精度を上げるための開発および工夫が必要になる。Figure 1には、典型的な定電流を用いたパルス直流法、および正弦波電流を用いたFRA交流インピーダンス測定法を示す。ここでは、CP（クロノポテンショ

グラム）法およびFRA法の黒色矢印部分で紹介する開発項目は、弊社の最近の研究結果に基づいており、本稿ではCP法について紹介し、くわしく解説することとする。

まずは、CP法およびFRA法の両手法で計測されたデータを解析し、特にナイキストプロットなどのシミュレーションにより得られた等価回路各種パラメータ値の比較検討を行い、電池反応解析で考慮すべき因子について解説する。まず、測定対象電池の電池反応と関連する最適な擬似等価回路に適用して、その回路のパラメータ値を求めた。求めたこれらの値を電池特性の健全度（State of Health : SOHと略称する。劣化度と称することもある。）との関係でデータベース（DB）化し、求められた回路のパラメータ値と劣化度合いとの間の相関性などを調べた。

つぎに、電池特性の劣化や寿命の評価診断では、インピーダンス特性およびパルス過渡応答特性と電池劣化との相関性を機械学習した診断アルゴリズムを考案して、電池劣化度を短時間で数値評価できる新規方法を紹介する³⁻⁵。ここでは、計測した両特性のDBをそのまま用いる手法、および解析した回路パラメータのDBを用いる手法の二つの方法による機械学習的診断アルゴリズム手法を考案してきた³。本手法により、測定対象電池への高速計測により、秒速で電池劣化度合いを数値として求めることができるようになったので、その概要について記載する。

2. 評価モデルとしての擬似等価回路および解析式

2.1 電気化学インピーダンススペクトル(EIS)

一般に、電池内での全電極反応を表現する等価回路モデルリング(ECM)は、電気化学システムのEISを解析するために、より複雑な擬似等価回路²を用いて行われるが、基本的な等価回路因子として電気回路素子R、C、L、およびワープルグ因子Wが導入される。EISの解釈の結果として等価回路は、(i)集電体、正極、負極および電解質のオームニックな直列抵抗の総和R、(ii)集電体、リードタ

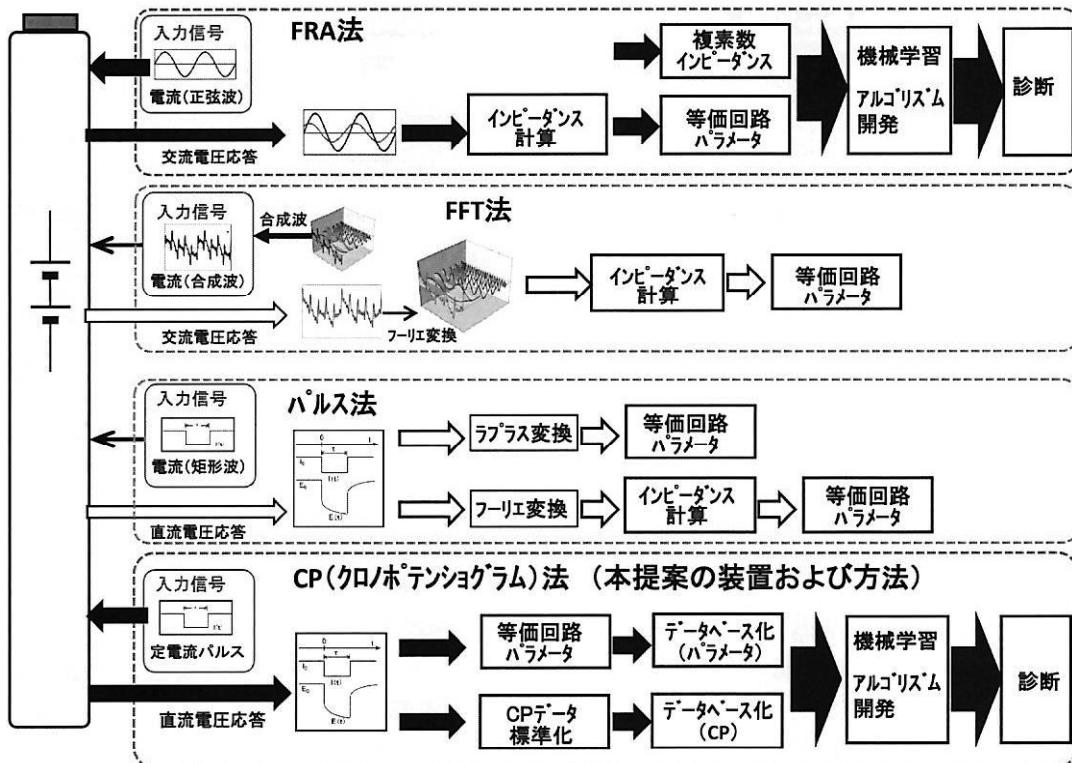


Figure 1. 本稿で紹介するCP法およびFRA法に関する技術的内容の項目およびその評価ステップのフロー。

ずおよび正負極材料の誘導性を表すインダクタンス L, (iii) 正負極での電荷移動や SEI (Solid Electrolyte Interphase) 被膜の寄与を表す複数の RC 並列回路素子, (iv) 電解質および固体活物質内の拡散を表す有限長のワーブルグ要素 W, および(v) セルの微分容量を表す直列容量 C などを用いて構成することになってきている。ここで、低周波数帯での電圧損失寄与の解析には、ヒステリシス現象の影響^{6–11}を考慮しなければならなくなるが、この現象の解析評価への影響に関する課題へ本格的に取り組んだ研究はこれまで行われてきていません。

EIS の解析法には、伝送線路モデルなど様々な方法があるが、Fig. 2 に示したモデルは比較的単純であるが、LIB の EIS 解析でフィッティングの信頼度・品質は十分にあると判断している。フィッティング解析のために、市販ソフトウェアに搭載されている CPE (constant phase element) という手法が利便性の故に学術分野でも広く用いられてきている。ただし、その係数の物理化学的意味が科学的現象との関わりで明確でないために、本稿では CPE を採用せずに RC 並列回路の段数の増減により、フィッティング精度を向上させることを選択している。Figure 2 下段に示す等価回路に対しては、定電流パルスを印加したときの電圧過渡応答特性が式(1)で示すような電圧–時間（クロノポテンショグラム；CP）応答となる。一方、同じ等価回路に対する交流インピーダンス測定での複素数インピーダンス応答は式(2)で表すことができる。なお、W 因子を評価するための EIS 測定の解析結果のい

くつかの例、およびクロノポテンショグラム (CP) 応答の解析例については、後節で記述する。

電流–電圧–時間の関係式

$$E(t) = \left[R_0 + R_1 e^{-\frac{R_1 t}{L_1}} + \sum_{i=2}^n R_i \left(1 - e^{-\frac{R_i t}{R_i C_i}} \right) + k W_{n+1} t^{\frac{1}{2}} + R_{int} \left(1 - e^{-\frac{t}{R_{int} C_{int}}} \right) \right] I(t) \quad (1)$$

インピーダンス式（複素式）

$$Z = R_0 + \frac{j \omega L_1 R_1}{R_1 + j \omega L_1} + \sum_{i=2}^n \frac{R_i}{1 + j \omega R_i C_i} + W_{n+1} \omega^{-1/2} (1 - j) + \frac{R_{int}}{1 + j \omega R_{int} C_{int}} \quad (2)$$

ここで、 $j = \sqrt{-1}$, $\omega = 2\pi f$ である。

計測の電気化学的データを、どのような等価回路と解析式でフィッティングさせるかは重要な評価課題である。いくつかの計測メーカーから、EIS に対するフィッティングのみでなくシミュレーションの機能を持った解析ソフトが市販されているが、使うに当たっては、解析の条件設定などの中身に注意が必要である。本稿で紹介する車載用および定置蓄電用 LIB の一部のパルス応答データ及び EIS データのシミュレーションの結果については、以下で紹介する。LIB の全電池反応を把握するために使用されるべき最適の擬似等価回路モデルの選択では、時定数から考えた高速側（数十～百 μ s）での抵抗成分とリアクタンス (ωL) 成分、および電解質のイオン電導度に関わる