

論文・解説

14

リチウムイオン電池の可逆的な劣化のモデル開発

Development of a Model for Reversible Degradation of Lithium-Ion Batteries

山本 嵩^{*1} 藤田 弘輝^{*2}
Takashi Yamamoto Hiroki Fujita

要約

大電流の充放電サイクルを繰り返すことによる可逆的な劣化を抑制する技術構築を目的として、負極材料の違いやその劣化の制御因子に対する電池特性変化（抵抗、セル面圧など）について系統的な実験を実施した。その結果より、可逆的な劣化の主なメカニズムは電解液の流動に伴う一時的なセル内の反応の不均一化であり、その駆動力は負極（グラファイト）の膨張収縮と電解液中のLiイオン濃度差による浸透圧であると推定した。本メカニズムを踏まえて、可逆的な劣化を表現するためにセル内電解液流動を一次元的に模擬した「タンクモデル」を構築した。また実験とこのモデルの差異は10%以下の範囲で一致していることを確認した。

Abstract

To develop technologies aimed at suppressing reversible degradation caused by repeated high-current charge and discharge cycles, we systematically conducted experimental investigations on the changes in battery characteristics (such as resistance and cell surface pressure) in relation to different anode materials and their degradation control factors. The results suggest that the primary mechanism of reversible degradation is the temporary inhomogeneity of reactions within the cell due to the flow of the electrolyte. The driving forces behind this are the expansion and contraction of the anode (graphite) and the osmotic pressure caused by the concentration gradient of Li ions in the electrolyte. Based on this mechanism, we constructed a “tank model” that simulates the one-dimensional flow of electrolyte within the cell to represent reversible degradation. Furthermore, we confirmed that the differences between the experimental results and this model are within a 10% range of agreement.

Key words : Battery technology, Lithium ion battery, State of charge (SOC), Charge/discharge

1. はじめに

カーボンニュートラルを着実に実現していくためには、内燃機関の効率改善を進めつつ、電動化技術を組み合わせることが有効である。マツダは、これまで12V鉛電池を用いたアイドリングストップシステム⁽¹⁾、キャパシタを用いた減速回生システム⁽²⁾やリチウムイオン電池（以降、LIB）を用いた24Vマイルドハイブリッドシステム⁽³⁻⁵⁾を開発してきた。また直近ではエネルギー密度を高めたLIBを用いた48Vマイルドハイブリッドシステム⁽⁶⁾とプラグインハイブリッドシステム⁽⁷⁾を開発した。その中で、エネルギー密度を高めたLIBは急速充電や登坂走行などの大電流充放電サイクルを繰り返すことによる可逆的な劣化が誘発しやすいことから、商品価値を高

めるために、その劣化を抑制、回避しつつ性能を最大限引き出すことが重要となる。一方でその劣化のメカニズムについては特許文献⁽⁸⁻¹²⁾でその一端をうかがい知ることが可能であるが、詳細や妥当性については定かではない。そこで、本取り組みでは大電流充放電サイクルを繰り返すことによる可逆的な劣化を抑制、回避するための技術構築を目的として、負極材料の違いやさまざまな制御因子に対する電池特性変化（抵抗、セル面圧など）について系統的な実験を実施して、その劣化による抵抗変化のモデル構築を試みた。

2. 可逆的な劣化の特徴と対策

2.1 可逆的な劣化の特徴

一般に、LIBは電流のサイクルや保存に伴う経年劣化に

*1,2 技術研究所
Technical Research Center

より、内部抵抗が上昇することが知られている⁽¹³⁾。このような抵抗上昇は、通常では不可逆な抵抗上昇である。一方、電池容量に対して大電流充放電が繰り返された場合、通常の抵抗上昇とは異なる一時的な抵抗上昇が発生することがある。これらの抵抗上昇の一例を Fig. 1 に示す。一時的な抵抗上昇は大電流充放電サイクル後に休止することで徐々に解消する傾向がある。

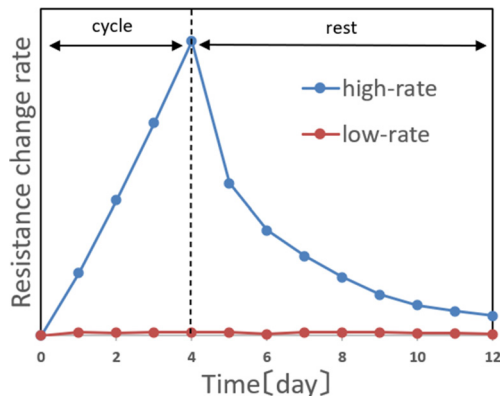


Fig. 1 Example of Resistance Change Rate

2.2 可逆的な劣化に対する車載状態の対策

現状の車載状態では、上記の可逆的な劣化が起きないように電流等に対して使用制限を設けており、そのため、燃料消費量に影響を及ぼす。その一例を Fig. 2 に示す。

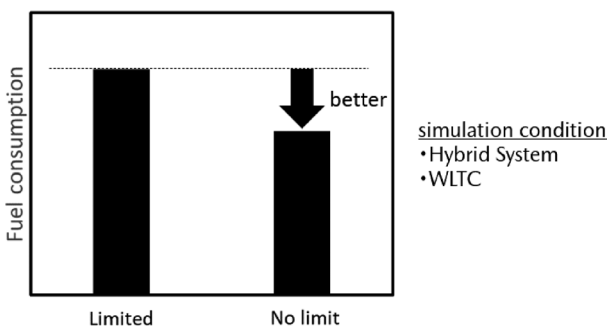


Fig. 2 Impact of On-Board Limitations on Fuel Economy

3. 可逆的な劣化についての実験検討

3.1 電池温度違いによる実験検討

初めに一般的な LIB の劣化はアレニウス則が適用できることから、電池温度を 45°C (high) と 25°C (low) にコントロールして大電流充放電サイクルを実施した。その結果を Fig. 3 に示す。Fig. 3 より電池温度を高い方が可逆的な劣化が抑制されていることを確認できた。これはアレニウス則とは逆の結果である。また、この現象は負極材料起因のものであると考えた。

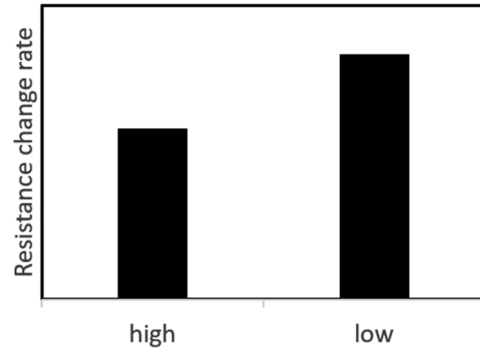


Fig. 3 Temperature Dependence on Reversible Degradation

3.2 負極材料の違いによる可逆的な劣化の実験検討

可逆的な劣化が負極材料と関係していることを検証するために正極材料が三元系で負極材料がグラファイト及びチタン酸リチウム (LTO) である LIB を用いて、大電流充放電サイクルを繰り返した際の抵抗を計測した。Fig. 4 にそれぞれの LIB の大電流充放電サイクル前後の抵抗上昇率を示す。

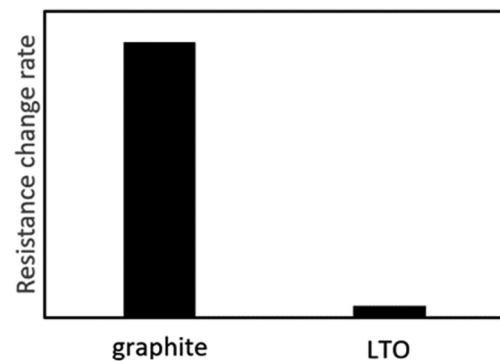


Fig. 4 Comparison of Reversible Degradation of Graphite and LTO

Fig. 4 より、LTO はグラファイトに対して劣化が非常に小さいことを確認できる。この要因はグラファイトの充放電に伴う膨張収縮が大きいこと⁽¹⁴⁾、またグラファイト負極は大電流によって結晶相転移 (ステージ構造) に違いが発生⁽¹⁵⁾ しているためだと考えた。

そこで、負極材料がグラファイトの LIB に着目し、グラファイトの膨張収縮による劣化の差異を詳細に検討するために、電池セルと拘束治具の間に面圧センサーシートを挿入したイメージ図を Fig. 5、充電率 (SOC) に対するセル面圧の計測を計測した結果を Fig. 6 に示す。また今回の対象 LIB は正極に対して負極が SOC に対する膨張収縮が非常に大きいことから、計測したセル面圧はグラファイトの膨張収縮の指標としてとらえることができる。この結果を受けて、次のステップとしてセル面圧の制御因子と考えた SOC 域、セルへの加圧力、SOC 幅に対する劣化の検討を実施した。

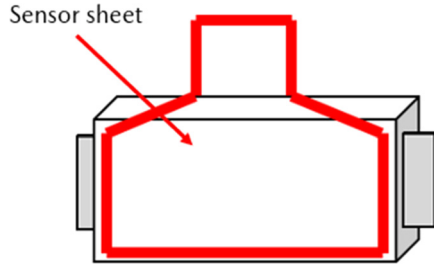


Fig. 5 Image of Surface Pressure Measurement of a Battery Cell

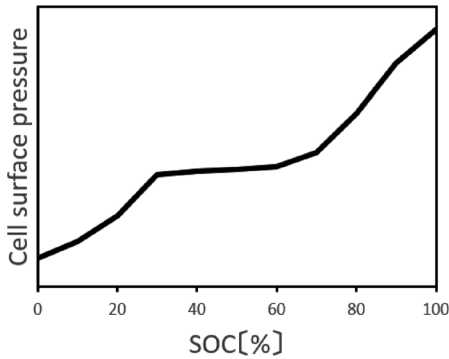


Fig. 6 Change in Surface Pressure of the Battery Cell Relative to SOC

3.3 セル面圧の制御因子に対する可逆的な劣化の実験検討

まず負極の膨張収縮が小さい基準となる SOC 50% 中心の SOC 域 (STD) と負極の膨張収縮が大きい低 SOC 側の SOC 域 (low) 及び高 SOC 側の SOC 域 (high) の大電流充放電サイクルを実施した。Fig. 7 に、そのサイクル前後の抵抗上昇率を示す。Fig. 7 より、負極の膨張収縮の変化量が大きいほど可逆的な劣化が促進されていることから、膨張収縮によって、電池反応に必要な電解液の流動が劣化に影響していると考えた。

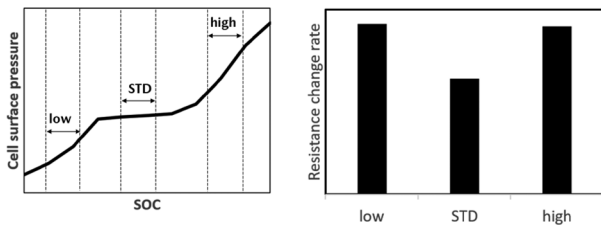


Fig. 7 Dependence of Cell Surface Pressure on Reversible Degradation 1

次にセル内の膨張する空間を確保することで、電解液の流動が抑制されると想定して、上記の基準 (STD) よりセルへの加圧力が小さい場合 (small) の大電流充放電サイクルを実施した。Fig. 8 に、そのサイクル前後の抵抗上昇率を示す。Fig. 8 より、想定どおりセルへの加圧力を低くすれば可逆的な劣化が抑制できることを確認できた。

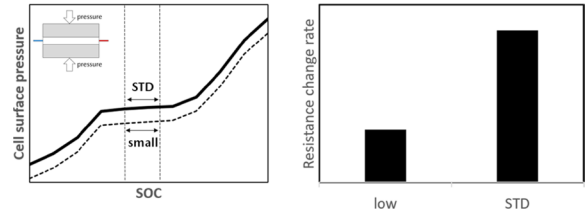


Fig. 8 Dependence of Cell Surface Pressure on Reversible Degradation 2

以上より、膨張収縮の変化が小さい SOC 域を選択すれば SOC 幅を広げても膨張収縮に伴う電解液の流動に影響が小さいと想定して、基準 (STD) より SOC 幅を広げた場合 (wide) の大電流充放電サイクルを実施した。Fig. 9 に、そのサイクル前後の抵抗上昇率を示す。Fig. 9 より、想定とは異なり膨張収縮の変化が小さい SOC 幅に留めても可逆的な劣化が促進されたことから、負極の膨張収縮以外に電解液の流動に影響する駆動力があることが示された。

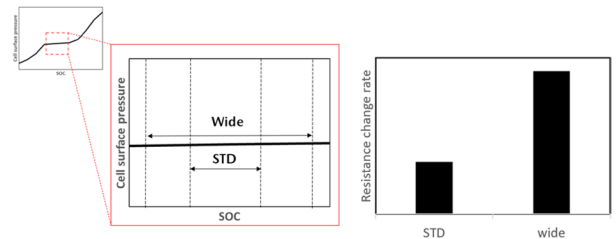


Fig. 9 Dependence of Cell Surface Pressure on Reversible Degradation 3

ここで負極の膨張収縮以外の電解液の流動に影響する駆動力はこれまでの大電流充放電サイクルのセル面圧分布の経時変化より浸透圧と想定して、Fig. 10 に示すような意図的に正極と負極間の電解液中のリチウムイオン濃度差が大きくなる充電レート過多の電流パターン (charging rate > Discharge rate) とイオン濃度差が小さくなる充電と放電のレートが揃った電流パターン (charging rate = Discharge rate) の大電流充放電サイクルを実施した。なお、それぞれ電流パターンは電流の実効値はほぼ一致させている。Fig. 11 に、そのサイクル前後の抵抗上昇率を示す。Fig. 11 より、想定どおり充電と放電のレートが揃っている電流パターンの方が可逆的な劣化が抑制されることを確認できた。

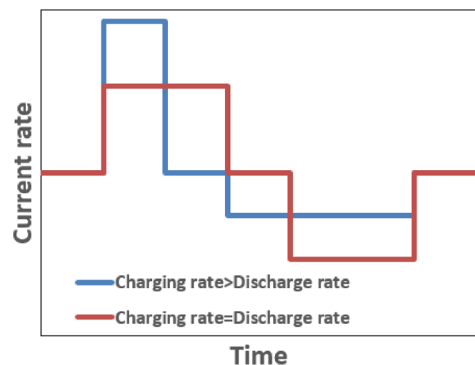


Fig. 10 Current Patterns for High-Current Cycles

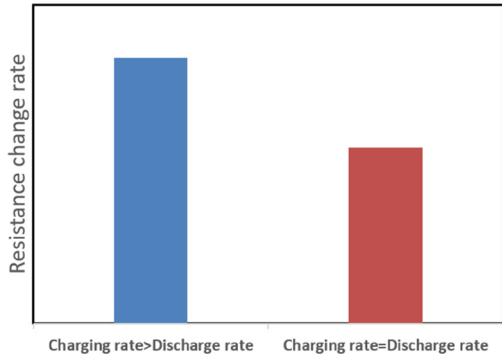


Fig. 11 Dependence of Current Rate Balance on Reversible Degradation

また Fig. 12 に上記の充電レート過多の電流パターンの大電流充放電サイクル試験前後のセル面圧分布を示す。Fig. 11 より、サイクル前はセル中央の面圧が高い傾向であったが、サイクル後はセル両末端の面圧が高くなっていることが確認できる。特にサイクル後のセル面内方向の面圧の差は、充電と放電のレートのバランスが一致しない場合は大きくなる。更にサイクル試験後のセル解体分析等から、この面圧は負極のステージ構造の違い（負極 SOC）や反応分布であることが分かった。従って、電解液の流動に影響する駆動力として浸透圧であると結論付けた。

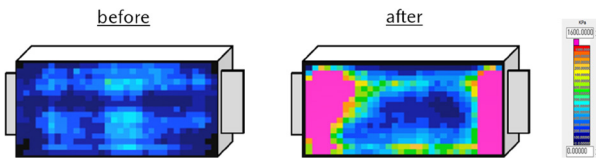


Fig. 12 Example of Comparison of Surface Pressure Before and After the Cycle

以上の系統的な実験の結果から、不可逆な劣化による抵抗上昇は Fig. 13 に示すメカニズムで発生すると推定した。まず大電流が電池にインプットされると、電解液中のリチウムイオン濃度差で生じる浸透圧効果と反応に伴う負極の膨張収縮による体積排除効果によって電解液が流動する。更に休止することなく大電流が電池にインプットされ続けると反応に必要な電解液が部分的に枯渇、これがセル内で空間的な反応の不均一化を起こし一時的な抵抗上昇がアウトプットされる。

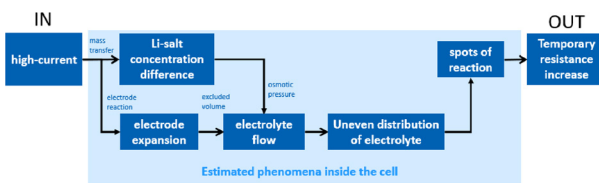


Fig. 13 Estimated Mechanism of Irreversible Degradation

4. 可逆的な劣化のモデル構築

4.1 モデルの基本コンセプト

可逆的な劣化による抵抗変化のモデル化のアプローチとして、内部の化学反応を物理的に表現する Newman モデル⁽¹³⁾ を拡張して特性を再現する方法もあるが、ミクロな流体现象説明等の技術的な難しさを考慮して、前章の系統的な実験検討から得られた知見を活かしつつ、より簡便な取り扱いが可能な実用的なモデルの構築を行った。モデル化の考え方として、抵抗変化の主要因は、前章で示した推定メカニズムより負極内の電解液の不均一性とする。よってモデル化すべきは、液量の分布の表現方法、その時間変化、液の分布と内部抵抗の関係の3つとなる。

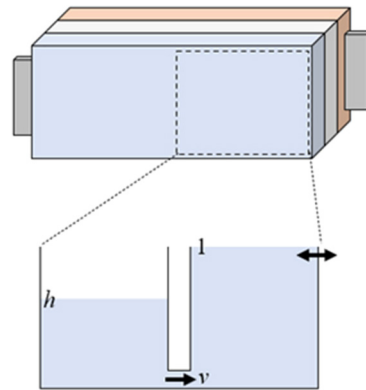


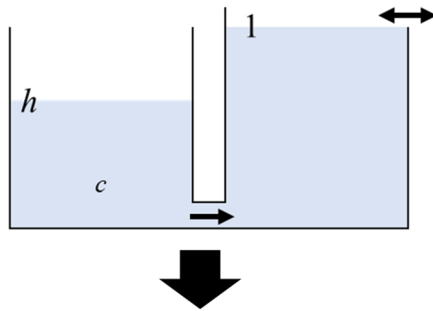
Fig. 14 Basic Picture of the Model

Fig. 14 にモデルの直感的イメージを示す。また今回の対象セルの形状は左右対称であることから、負極の半面のみを考えることにする。電解液の流動を再現する方法として、負極内の電解液の分布を「タンクモデル」に置き換えて考える。これは、電解液の入った2つのタンクを1つの流路で結合した一次元モデルである。タンク内の液量は変数 h で表し、満量の時は $h=1$ 、カラの時は $h=0$ とする。左右のタンク内の液量は、それぞれセル負極中央付近と外側付近の電解液の量を表しているものとみなす。液量減少は、いわゆる「液枯れ」に相当する。右側のタンクは常に $h=1$ であるとする。つまり、右側のタンクは余剰電解液を保持可能な機構（リザーバー）と連結しており、電解液が自由に流入・流出できるという想定をしていることになる。これは、負極の端側は常に相対的に液量が多いという仮定を意味する。電解液は流路を介して左右のタンク間を速度 v で移動可能であるとし（右向きを正とする）、これによって左側のタンクの液量 h が変化する。この h によって液量を記述する。

4.2 モデルの数式表現

電解液の運動を引き起こす力は2つ存在する。ひとつは、液が均一になろうとする力である。実際の電極では、

液を均一にする駆動力は表面張力であると考えられるが、このモデルではその作用を圧力差 (=水頭差, 液面高さの差) で表現する。もうひとつの力は、浸透圧である。タンク間で電解液のリチウムイオン濃度差が存在すると浸透圧が生じ、流路を介して電解液が流動するものとする。なお実際のセルでは電極面上で電流分布があり、これが電解液のリチウムイオン濃度差を発生させる。よって、電流印可中はタンク間で適当なリチウムイオン濃度差が存在すると考え、これがタンク間の液移動を引き起こすものとする。以上を数式で表すと、電解液量の時間変化を記述するモデル (Fig. 15) が得られる。



$$\frac{dh}{dt} = -k_1 \nabla c + k_2 (1-h) \quad (1)$$

$$1 \geq h \geq 0, k_1 \geq 0, k_2 \geq 0$$

$$R(t) = \frac{2k_3}{1+h(t)}$$

Fig. 15 Mathematical Representation of the Model

上記の(1)式の t は時間, k_1 と k_2 は比例係数, c は濃度分布, ∇c は濃度勾配 (=タンク間の濃度差), h は電解液量である。右辺は浸透圧による液流出と圧力差による液流入の収支を意味する。なお、濃度勾配は一般に電流に依存するため、右辺第一項は電流の関数である。次に、内部抵抗 R と液量 h の関係を考える。液量の減少は電極の反応面積の減少に結び付くと考え、内部抵抗は総液量に逆比例するものとしてモデル化する。 k_3 は定数 (液分布がない ($h(t)=1$) ときの抵抗) である。 $h(0)$ は初期状態の液量にあたり、サイクル試験開始時は $h(0)=1$ である。

4.3 モデル解の理論的導出

このモデルの解は理論的に導くことができ、その解は次式で与えられる。

$$h(t) = \left(h(0) + \frac{k_1 \nabla c - k_2}{k_2} \right) e^{-k_2 t} - \frac{k_1 \nabla c - k_2}{k_2} \quad (2)$$

得られた(2)式 $h(t)$ の未知量は $k_1 \nabla c$, k_2 の2つである。これらのパラメータは試験条件 (電流, 温度, Δ SOC, セル面圧等) に依存する。初期値 $h(0)$ は試験の初期条件から決定する。抵抗の時間変化は抵抗上昇率 r

(内部抵抗をその初期値で割ったもの) で評価するものとする。抵抗上昇率 r は内部抵抗 $R(t)$ の定義から(3)式で与えられる。これに(2)式 $h(t)$ を代入することで抵抗上昇率の時間変化を記述する式が得られる。

$$r = \frac{R(t)}{R(0)} = \frac{2}{1+h(t)} \quad (3)$$

上で得た式 $h(t)$ を、よりシンプルな形式に書き換える。先ほど得られた(4)式 $h(t)$ は一見混み入っているが、構造としては次式のような形をしている (a, b は同定パラメータ)。

$$h(t) = b(1 - e^{-at}) + h(0) \quad (4)$$

そこで、この式を統計モデルとみなしてデータに当てはめることを考える。すなわち、この式から決まると、実験から得られている抵抗上昇率の差異が最小となるように a, b を同定する。上記のようにシンプルな式であれば、パラメータ同定は比較的容易である。またパラメータの具体的な同定方法としては、乱択アルゴリズム、勾配法、進化計算などを用いることができる。以上でモデルが導出された。

4.4 実験とモデルの比較

可逆的な劣化による抵抗変化を表現可能なモデルの予測精度を検討するために、実験とモデルを比較する。サイクル中 (実験条件は電流レート 13C, SOC=47.5~52.5%, 電池温度 25°C, 電流パターンは充電過多, 拘束力標準) とサイクル後の休止における時間に対する抵抗変化の一例の比較を Fig. 16 に示す。

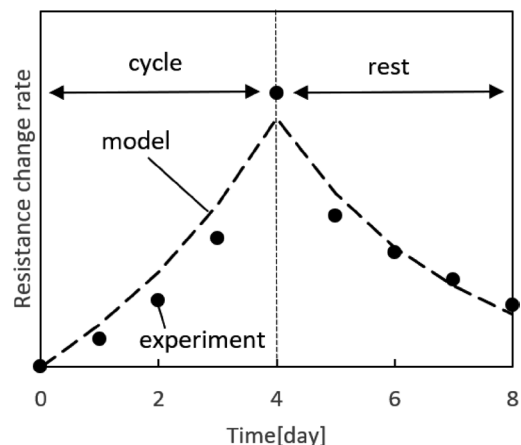


Fig. 16 Comparative Example of Model and Experiment

Fig. 16 より実験とモデルは差異 10%以下の範囲で一致していることを確認できる。以上のことから、可逆的な劣化による抵抗変化を表現可能なモデルを構築することができた。一方で、本モデルの課題として、次のことが考えられる。まず内部抵抗は液量分布のみで決まるという仮定の妥当性には更なる検討が必要である。また本

モデルは液流動の一次元的性質に着目したものであるため、これが当てはまらないケースでは別途工夫が必要である。

5. おわりに

大電流充放電サイクルを繰り返すことによる可逆的な劣化を抑制、回避するための技術構築を目的として、負極材料の違いや、さまざまな制御因子に対する電池特性変化（抵抗、セル面圧など）について系統的な実験を実施して、その劣化による抵抗変化のモデル構築を試みた。

系統的な実験を実施したことにより、負極材料の急激な体積変化に伴い電極体の空隙にある電解液の流動、及び電解液中のリチウムイオン濃度の差による電解液の流動による化学反応の不均一化が可逆的な劣化のメカニズムであると考えた。

上記のメカニズムを踏まえて、可逆的な劣化による抵抗変化を表現するためにセル内電解液流動を一次元的に模擬した「タンクモデル」を構築した。また、実験と本モデルの差異は10%以下の範囲で一致していることを確認した。

参考文献

- (1) 久米章友, 庄司明, 吉田勝正, 小谷和也, 平野晴洋, 福馬勉: 次世代バッテリーマネジメント技術の開発, 第21回内燃機関シンポジウム (2010)
- (2) 藤田弘輝, 高橋正好, 鈴木正悟, 柘岡孝宏: 減速エネルギー回生システム (i-ELOOP) 用キャパシタの開発, 自動車技術会学術講演会予稿集 (2013)
- (3) 森本昌介, 大塚雄太, 枝廣育実, 内藤潤, 岡田久伸, 白石啓光, 清水正寛, 栗原健: 新型 MAZDA3 M Hybrid 技術, [マツダ技報, No.36, pp.66-69 \(2019\)](#)
- (4) 吉田勝正, 田村和寛, 中上信宏, 西田史彦, 坂上翔, 仲間彰子, 楊殿宇, 中村浩之: 新型 MAZDA3 M Hybrid デバイス開発, [マツダ技報, No.36, pp.71-76 \(2019\)](#)
- (5) 楊殿宇, 吉田勝正, 湯原将光, 宇都宮隆: マイルドハイブリッドのシステム技術開発, 自動車技術会学術講演会予稿集 (2021)
- (6) 小林徹, 高木健太郎, 杉本浩一, 皆本洋, 松尾建, 山川裕貴, 高橋康太郎, 大地晴樹, 齊藤忠志, 五丹宏明, 錦織大悟, 中上信宏, 久米章友: 大排気量エンジンとマイルドハイブリッドの協調による提供価値の向上, [マツダ技報, No.39, pp.36-42 \(2022\)](#)
- (7) 久米章友, 福岡泰明, 幸野徹也, 楠友邦, 後藤剛志, 岡崎真行, 中上信宏, 春貝地慎太郎, 横手達徳, 宮本圭一: e-SKYACTIV PHEV システムの開発, [マツダ技報, No.39, pp.51-56 \(2022\)](#)
- (8) 西勇二, 竹村毅, 芳賀伸烈, 淵本哲矢, 戸村修二, 天野也寸志, 梅野孝治: 二次電池の監視装置, 特開 2010-60406 号公報
- (9) 井口裕輝, 副島崇礼: 二次電池の制御方法及び二次電池の制御装置, 特開 2014-154399 号公報
- (10) 副島崇礼: 電池システム, 特開 2017-85735 号公報
- (11) 田代広規, 戸村修二: 二次電池システム, 特開 2017-3277 号公報
- (12) 吉岡政裕, 竹林義友: 非水電解液二次電池および電池モジュール, 特開 2022-12289 号公報
- (13) 波頭佑哉, 廣田寿男, 紙屋雄史, 佐藤圭峰: リン酸鉄リチウムイオン電池を用いた 1D 車両システム解析用バッテリー劣化予測モデル, 自動車技術会学術講演会予稿集 (2023)
- (14) Norio Takami, Asako Satoh, Michikazu Hara, Takahisa Ohsaki: J. Electrochem. Soc., Vol.142, No.2, February 1995
- (15) 高木繁治: TOYOTA Technical Review Vol.65 Aug. 2019, pp.19-26