

令和 5 年 4 月 21 日現在

機関番号：82659  
研究種目：若手研究  
研究期間：2020～2022  
課題番号：20K14729  
研究課題名（和文）交流インピーダンス法による使用履歴不明なLiイオン電池向け劣化診断技術の開発

研究課題名（英文）Development of SOH Diagnosis Method for Secondhand Lithium-Ion Batteries by AC Impedance Technique

## 研究代表者

安藤 慧佑（Ando, Keisuke）

一般財団法人日本自動車研究所・環境研究部・研究員

研究者番号：80866161

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、リチウムイオン電池（LIB）の代表的な電極材料について、そのインピーダンスの充電状態（SOC）依存性を明確化した。その結果から、インピーダンス測定によりリチウムイオン電池の劣化現象である正極と負極のずれを評価し、残存容量を算出する新規な劣化診断手法の開発に成功した。また、インピーダンスに及ぼす活物質内イオン拡散の影響について電池性能シミュレーターを用いて調査し、拡散係数が小さいと大きなインピーダンスになることを明らかにした。

## 研究成果の学術的意義や社会的意義

環境問題に対する意識の高まりから、LIBを搭載した電気自動車の普及が進められているが、課題の一つとして車載LIBの劣化による航続距離の低下が挙げられる。車載用LIBはその使用環境・方法が様々であることから、中古車両の残存性能評価には、車載用LIBの性能低下を個々に診断する技術が求められている。本研究では、LIBのインピーダンス特性について電極材料ごとに解析を進め、特に拡散係数がインピーダンスに及ぼす影響を明らかにしたことは学術的な意義は高いと考える。また、電極材料のインピーダンスのSOC依存性を応用した、LIBの劣化メカニズムに基づいた劣化診断術を開発したことは社会的意義も大きいと考える。

研究成果の概要（英文）：In this study, the dependence of impedance on state of charge (SOC) was clarified for five electrode materials for lithium-ion batteries (LIBs). Based on the results, we succeeded in developing a new state-of-health (SOH) diagnosis method to calculate the remaining capacity by impedance technique by evaluating the slippage between positive-negative electrodes, which is a degradation phenomenon of LIBs. The effect of Li-ion diffusion in the active material on the impedance was also investigated using a battery performance simulator, and it was clarified that a small diffusion coefficient leads to a large impedance.

研究分野：二次電池

キーワード：リチウムイオン電池 劣化診断 残存容量評価

## 1. 研究開始当初の背景

環境問題に対する意識の高まりから、リチウムイオン電池 (LIB) を搭載した電気自動車 (EV) の普及が進められているが、課題の一つとして車載 LIB の劣化による航続距離の低下が挙げられる。LIB の性能 (容量, 出力) は充放電を繰り返すことによって劣化 (サイクル劣化) する一方、電池を使用しなくても劣化 (保存劣化) する。EV 用の LIB は幅広い温度環境 (-40°C~60°C) で使用される上に、加減速時には出力/回生による複雑な充電&放電 (充放電) が行われるため、その劣化挙動は様々であると考えられている。一方、EV が大量普及した際には、中古 EV の適切な価格での流通や車両から降ろした電池の二次利用がサステナビリティな社会の実現には不可欠であり、そのために電池の劣化診断手法の確立が急がれている。電池の劣化診断で求められるアウトプットは容量と出力 (抵抗) であるが、抵抗は交流法や直流法で比較的短時間に測定できる一方、下限電圧+上限電圧の充放電による容量測定は車載状態や大きな電池パックに対しては困難である。その対策として、比較的容易に測定できる交流インピーダンススペクトルから電池容量を推定する研究が報告されているが<sup>(1)</sup>、事前の寿命試験と交流インピーダンス測定によるデータベースの作成が必要であり、データベースの検討範囲外での劣化挙動に対しての適用性は不明といった問題があった。

実施者は、リチウムイオン電池は、『正極の劣化』、『負極の劣化』、および『電解液が分解し生成した SEI (Solid-Electrolyte-Interphase) 被膜の形成』により正極と負極の反応領域がズレること (正負極の SOC ズレ) で容量が低下すること (LIB の容量低下メカニズム) を明らかにしてきた。<sup>(2)</sup> その過程で、劣化した LIB のインピーダンスを解析することで正負極の SOC ズレ量を見積もり、充放電せずに残存容量を推定できる可能性を見出した。

## 2. 研究の目的

本研究では、LIB の正極と負極のインピーダンスを詳細に評価し、容量減少とインピーダンス変化の関係を解明することで、『LIB の容量低下メカニズム』と『交流インピーダンス法』を組み合わせた新規で高精度かつ実用的な劣化診断技術を開発することを目的とした。

## 3. 研究の方法

### 3-1. 電極のインピーダンス解析

活物質種毎 (正極:  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4$ , 負極: グラファイト,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) のインピーダンスの SOC 依存性を評価するために、まず各ハーフセル (2032 コイン型, 作用極: 各活物質種のコンポジット電極, 対極: Li 金属, 電解液: 1 mol/L  $\text{LiPF}_6$  in EC:DEC (50:50 v/v%) + VC(1 wt%) + PS(1 wt%)) を作製し、SOC 10%毎の交流インピーダンスを測定した。SOC 調整は充電調整 (SOC 0 → 100%) と放電調整 (SOC 100 → 0%) の 2 通りで行った。

### 3-2. 新規な残存容量解析手法の開発

まず人工的に正負極の SOC ズレが発生した LIB を以下の手順で作製した。正極ハーフセル (作用極:  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  正極, 対極: リチウム金属, 電解液: 1 mol/L  $\text{LiPF}_6$  in EC:DEC (50:50 v/v%) + VC(1 wt%) + PS(1 wt%)) は、初期充放電によるコンディショニング処理を実施した後、放電状態、10%だけ充電、もしくは 20%だけ充電した状態でコインセルを解体し正極を取り出した。負極ハーフセル (作用極: グラファイト負極, 対極: リチウム金属, 電解液: 1 mol/L  $\text{LiPF}_6$  in EC:DEC (50:50 v/v%) + VC(1 wt%) + PS(1 wt%)) は、初期充放電によるコンディショニング処理を実施した後、完全放電状態でコインセルを解体し負極を取り出した。放電状態の正極と放電状態の負極を組みわせることで SOH 100% のリチウムイオン電池を、10%だけ充電した正極と放電状態の負極を組みわせることで SOH 約 90% のリチウムイオン電池を、20%だけ充電した正極と放電状態の負極を組みわせることで SOH 約 80% のリチウムイオン電池をそれぞれ作製した。

人工的に正負極の SOC ズレが発生した各 LIB に対して、SOC 10%毎に交流インピーダンスを測定した。SOC 調整は充電調整 (SOC 0 → 100%) した。取得した各インピーダンススペクトルから正極に帰属される低周波側のインピーダンス成分について、インピーダンス値 ( $\Delta Z'$ ) を読み取ることで、SOC vs. インピーダンスの関係を評価し、正極の未使用領域の変化を解析した。

### 3-3. 電池性能シミュレーションによる拡散の影響解析

活物質の拡散係数が過電圧に及ぼす影響を調査した。電池性能シミュレーター Battery Design Studio® (BDS) (Newman モデルで計算) を用いて、正極活物質粒子 (NCA:  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ) の交換電流密度 ( $5 \times 10^{-5}$ ,  $5 \times 10^{-7}$ ,  $5 \times 10^{-9}$ ,  $5 \times 10^{-11}$  (A  $\text{cm}^{-2}$ )), イオン拡散係数 ( $1 \times 10^{-2}$ ,  $1 \times 10^{-3}$ ,  $1 \times 10^{-4}$  ( $\text{cm}^2 \text{S}$ )), 粒径 (5, 10, 15, 20 ( $\mu\text{m}$ )) をパラメータにハーフセルモデルを作成した。このモデルに対し、様々な電流値で通電試験 (1s 充電, 2s 休止, 1s 放電) における電圧挙動を計算し、最後の放電状態の電圧と OCV の差から過電圧を求め、Tafel 解析を行った。

#### 4. 研究成果

##### 4-1. 電極のインピーダンス解析

インピーダンスの SOC 依存性は、いずれの活物質においても確認された。一方、充電調整と放電調整によるインピーダンス差異は活物質種毎に違いがあることが確認された (Fig. 1)。LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> および LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> については、SOC が低いときインピーダンスが大きくなる傾向があるが、インピーダンス測定前の SOC 調整が充電調整でも放電調整でも同等のインピーダンススペクトルになった。これに対し、グラファイト、LiFePO<sub>4</sub> および Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> については、充電調整か放電調整かにより同じ SOC でもインピーダンススペクトルが異なり、インピーダンスの SOC 依存性も複雑であることが確認された。充電調整か放電調整かによりインピーダンスが異なる理由としては、グラファイト、LiFePO<sub>4</sub> および Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> の充放電反応が二相共存反応であることから、交流インピーダンス測定直前が充電か放電かにより材料内部のイオン分布状態が異なることに起因すると考えられる<sup>(3)</sup>。このような二相共存反応の活物質に対して交流インピーダンス測定を行う際は、SOC 調整方法を考慮する必要があることがわかった。

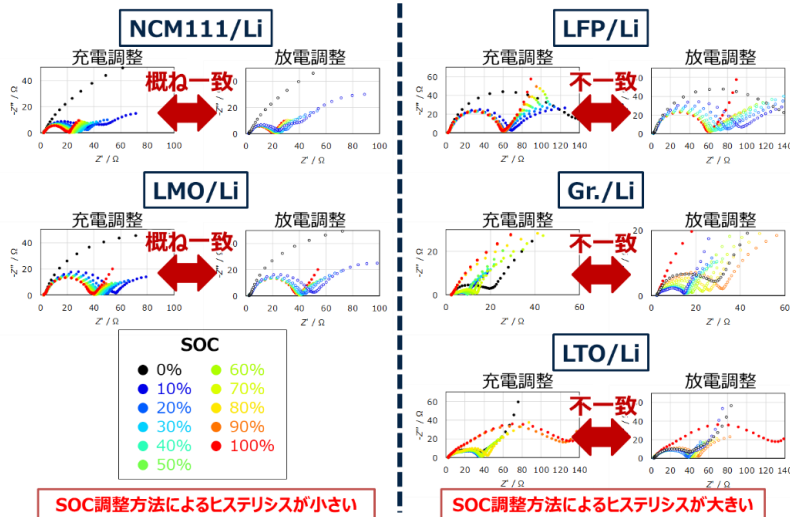


Fig. 1 各電極の交流インピーダンススペクトルの SOC 依存性

##### 4-2. 新規な残存容量解析手法の開発

4-1 の結果より、LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> のインピーダンスには SOC 依存性があることが確認されたことを利用して、LIB が劣化した際の正負極の SOC ズレ量を評価する方法を検討した。その結果、正負極の SOC ズレが生じると正極は低 SOC が使われなくなることから、LIB の完全放電時の正極 SOC をインピーダンスから見積もることで残存容量が算出できると考案した。

正負極の SOC をずらした LIB の充電曲線と、SOC 10% 毎に測定した交流インピーダンススペクトルから読み取ったインピーダンス ( $\Delta Z' = Z'_{0.01\text{Hz}} - Z'_{12\text{Hz}}$ ) 曲線を Fig. 2 に示す。SOH 100% のリチウムイオン電池、SOH 約 90% のリチウムイオン電池および SOH 約 80% のリチウムイオン電池のそれぞれの充電状態 (容量) vs. インピーダンス曲線が重なるようにフィッティングさせたところ、SOH の違いだけ充電状態 (容量) がズレた状態でフィッティングされることを確認した。

SOH 約 90% のリチウムイオン電池および SOH 約 80% のリチウムイオン電池を使用履歴不明なリチウムイオン電池に見立て、それぞれの電池の SOC 10% および SOC 80% のインピーダンス値から、その割合 ( $\Delta Z'_{\text{SOC}10\%} / \Delta Z'_{\text{SOC}80\%}$ ) をそれぞれ求めた。Fig. 3 に示すように、求めた  $\Delta Z'_{\text{SOC}10\%} / \Delta Z'_{\text{SOC}80\%}$  と SOH 100% のリチウムイオン電池の容量 vs.  $\Delta Z'$  曲線を比較し、容量 (SOC ズレ量) を求め、式(1)により SOH を求めたところ、表 1 に示すように実測の SOH とは選択した SOC 値の約 10% ズれる程度で推定された。以上の結果を用いて、『二次電池の劣化診断方法』を開発した。<sup>(4)</sup>

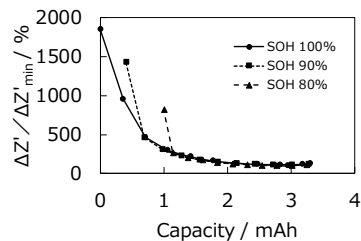
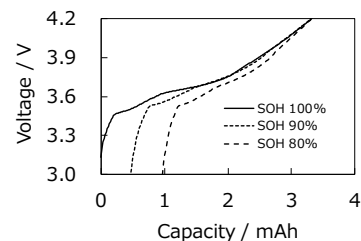


Fig. 2 リチウムイオン電池の充電曲線とインピーダンスの SOC 依存性

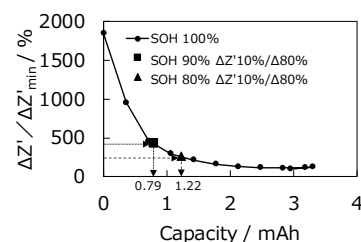


Fig. 3 リチウムイオン電池の簡易 SOH 診断

$$\text{SOH} = 1 - (\text{正負極ズレ量} / \text{SOH 100\%での容量}) \quad (1)$$

表1 劣化診断結果

	実測の容量	←実測のSOH	SOCズレ量	←推定されたSOH
SOH 100%のリチウムイオン電池	3.31 mAh	100%	—	—
SOH 約90%のリチウムイオン電池	2.88 mAh	87%	0.79 mAh	76%
SOH 約80%のリチウムイオン電池	2.33 mAh	70%	1.22 mAh	63%

4-3. 電池性能シミュレーションによる拡散の影響解析

シミュレーションによって得られた電流値と過電圧の関係（代表して、粒径 15 $\mu\text{m}$ ）を Fig. 4 に示す。各プロットに対して、式(2)で示される Tafel 式により接線を引いた。

$$\log i = \frac{\alpha n F}{2.303 RT} \eta + \log i_0 \quad (2)$$

ここで、 $i$ は電流密度、 $i_0$ は交換電流密度、 $\eta$ は過電圧、 $\alpha$ は電荷移動係数、 $F$ はファラデー定数、 $R$ は気体定数、 $T$ は絶対温度である。理想的には、式(2)より接線の切片は交換電流密度になるはずだが、Fig. 4の交換電流密度が小さい場合 ( $< 5 \times 10^{-9} \text{ A cm}^{-2}$ ) にはプロットが直線にならず、切片がシミュレーションで入力した交換電流密度より小さくなることが確認された。粒径が小さい方が影響は多少少ないものの同じ傾向であった。以上の結果から、拡散係数が小さいと抵抗成分として無視できなくなることが確認された。

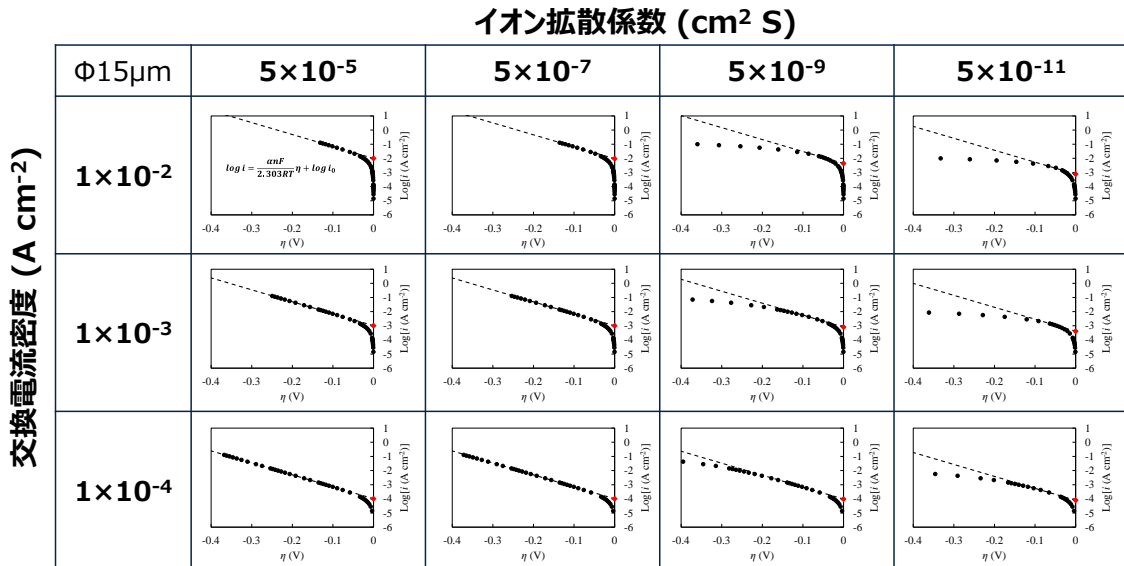


Fig. 4 各電極の交流インピーダンススペクトルの SOC 依存性

<引用文献>

- (1) 小山昇ら, 電気化学, 89, 107–118 (2021).
- (2) K. Ando. Journal of Power Sources. 390, 278–285 (2018).
- (3) M. Nakayama et al., Journal of the Ceramic Society of Japan, 119, 692–696 (2011).
- (4) 安藤 慧佑, 「二次電池の劣化診断方法」, 特願 2022-088016, 2022 年 5 月 30 日出願.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 0件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 安藤 慧佑	4. 巻 JRJ20221002
2. 論文標題 中古LIBの劣化診断方法	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 JARI Research Journal	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 安藤 慧佑, 松田 智行, 今村 大地
2. 発表標題 交流インピーダンス法によるリチウムイオン電池の劣化診断手法の検討
3. 学会等名 第23回化学電池材料研究会ミーティング
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 二次電池の劣化診断方法	発明者 安藤 慧佑	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2022-088016	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

6. 研究組織

氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------