

令和 6 年 4 月 24 日現在

機関番号：33302

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04031

研究課題名（和文）リチウムイオン電池の動特性モデル開発 =負荷変動時の電池制御技術への貢献 =

研究課題名（英文）Development of dynamic models for lithium-ion battery = Contribution to battery control technology during load fluctuations =

研究代表者

河野 昭彦（Kono, Akihiko）

金沢工業大学・工学部・教授

研究者番号：40597689

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）：リチウムイオン電池（LIB）の電気自動車やハイブリッド電気自動車等の車載応用では、車輛の急加速時に大電流での放電が必要になる場合がある。しかしながら、大電流充放電は特殊な使い方であるためLIBの出力予測が難しく、従来は実証試験ベースで解析が進められてきた。そこで本研究では、大電流充放電時のLIBの出力予測を理論的に行うための基盤技術形成を目指し、出力予測シミュレーションモデルの開発とLIBの特性の実験的測定技術の高度化を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で開発した出力予測シミュレーションモデルでは、LIBの出力電圧を正確に予測できるとともに、急加速時を除く常用走行負荷レベルでのLIBの温度も予測することができる。さらに、開発モデルでは、LIB内部の計測不可能な化学反応の様子も計算により可視化することが可能である。したがって、開発モデルは、車載電池パックの設計や充放電制御設計、LIBの劣化の原因解析等に活用でき、車載用途でLIBを賢く効率的に使いこなすためのツールとして活用が期待できる。

研究成果の概要（英文）：In in-vehicle applications of lithium-ion batteries (LIBs), such as electric vehicles and hybrid electric vehicles, large-current discharge may be required during rapid vehicle acceleration. However, as large-current charging/discharging is a special type of use, it is difficult to predict the output of LIBs, and analyses have conventionally been carried out on a demonstration test basis. In this study, a simulation model for output prediction was developed and the technology for precise experimental measurement for the characteristics of LIBs was upgraded, with the aim of forming the basic technology for theoretically predicting the output of LIBs during large-current charging/discharging.

研究分野：蓄電デバイス工学

キーワード：リチウムイオン電池 モデル化 充放電シミュレーション

1. 研究開始当初の背景

カーボンニュートラル社会の実現に向けて、電気自動車 (Electric Vehicle:EV)、ハイブリッド電気自動車 (Hybrid Electric Vehicle:HEV) に関する研究開発が活発である。現在、これらの車輛電源の主流はリチウムイオン電池 (Lithium-Ion Battery:LIB) である。HEV や EV の性能を担保するため、LIB の高容量、高出力、長寿命、高安全性等に関する研究が活発に継続されている。

車載電池の入出力制御では、車両の加減速に伴う急峻な負荷変動が発生するため、電池出力の動的特性を正確に予測する必要性が高まっている。しかしながら、これまでの LIB 解析では材料特性に注目した研究が多く、そこでは電気化学インピーダンスや数 C レート (C レートは相対的電流値のことであり、1C レートとは電池の全容量を 1 時間で充電 (または放電) できる電流値を意味する) での充放電特性が注目され、~10C レートレベルの高負荷での動的な電池出力特性は、十分解析されてこなかった。

2. 研究の目的

そこで本研究では、LIB の車載応用を想定し、負荷変動時の電池出力を理論的に予測することを可能とする LIB の動特性シミュレーションモデルの新規開発を目的とした。

3. 研究の方法

3-1. モデリング・シミュレーション

本研究では、従来に無い物理モデル (電気化学モデル) の開発を目指し、図 1 に示す新たなコンセプトの下、モデル開発を進めた。

高負荷 (大電流充放電) 時において計算精度を維持するためには、LIB の物理原理を考慮し、物質移動プロセスや電荷移動プロセスを数学的に連立計算する物理モデル (Newman モデル等) が有効である。一方で、物理モデルは、LIB の出力制御設計を担当する電力分野やパワーエレクトロニクス等の電気系技術者、すなわち実用途で LIB を用いる技術者には、電気化学、化学工学等の電気工学の外の知識を多く必要とするため、モデルを見通しにくく理解が難しい課題もある。そこで本研究では、図 1 に示す

通り、電気系技術者にとって身近な電気回路の過渡応答解析ノウハウを電池反応解析に応用することによりモデルを見通しやすくすることを発想し、電気工学ツールである回路シミュレータ上で、“等価回路による電流・電位解析”と“拡散方程式 / Butler-Volmer 式による反応速度解析”を連成する新規コンセプトに基づくモデル開発に取り組んだ。

図 1 に示す通り、電極の実態を模擬した等価回路で計算される電流と電圧は、物質移動や反応速度計算に連成適用できると考えられる。すなわち、キルヒホッフ則により収支が保障された電流を物質移動流束、過不足なく分配された電位を過電圧分布に対応付けることにより、回路解析により物理モデルにおいて最重要原理である Charge conservation と Mass conservation が満たされ、反応方程式 (拡散方程式、Butler-Volmer 式、等) の計算に適用できると考えられる。また、計算に回路シミュレータを用いることにより回路動特性が容易かつ瞬時に計算できるため、連成される反応方程式の計算はより高度化されると期待した。このような構想は、特に、LIB に普遍的に用いられる電極構造であり、かつ電極厚み方向で電流、電位、反応種濃度の分布に由来する複雑な電池反応を示すことが知られている“多孔質電極”の解析を見通しよくすることができると予想した。

3-2. 実験

上記の構想のモデルは、前例がない。そのため、実験による実際の電池 (電極) の実測データとシミュレーションデータを常に比較し、モデルの計算精度を検証しつつ研究を進める必要がある。ゆえに本研究では、18650 型実電池の特性測定、および 3 極セル法 (図 2) による多孔質電極単極の電気化学測定をモデル開発と並行して進めた。

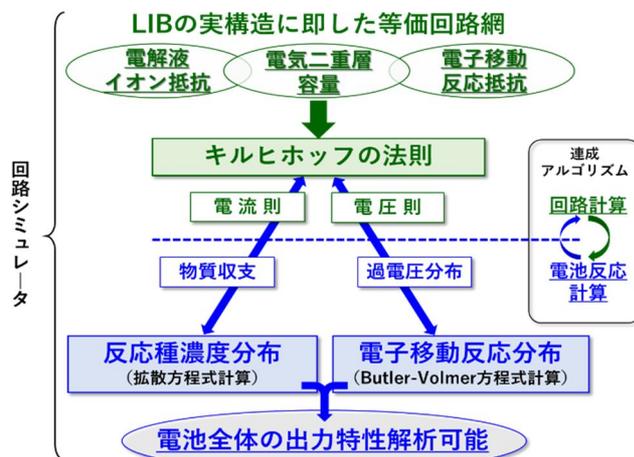


図 1 LIBモデルの全体イメージ

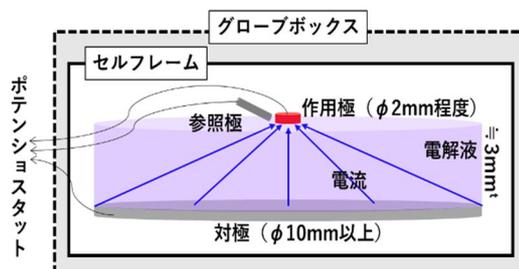


図 2 3 極セルによる単電極測定実験系の概略

4. 研究成果

4-1 集中定数型等価回路による LIB の電気・熱連成計算モデルの開発

市販の円筒 18650 型 LIB に関して、充放電特性と電池温度の測定に加え、電気二重層容量や開回路電圧曲線等のモデルパラメータ、発熱特性をモデル化するための電池熱容量、放熱係数、エントロピー変化に伴う吸発熱量等の解析を実施した。また、これらの解析結果をベースに、電気回路理論と電気化学反応速度論を融合した LIB モデルの核となる支配方程式と計算アルゴリズムの検討を行った。ここでは、図 3 に示す LIB 内部を模擬した集中定数型等価回路(電池内反応分布は無視)を回路シミュレータ上で計算し、電気工学的に解析された電流を電池内でのイオンの流れ(物質移動)、電圧を物質移動や電荷移動反応の電気化学的駆動力である過電圧と見て、図 4 に示す液相、固相拡散方程式(物質移動)、Butler-Volmer 式(電荷移動)等を解く技術を開発した。更にこれらの数値解を電気工学的な抵抗素子に変換する手法を開発して上記の等価回路と連成させる独自のアルゴリズムを構築した。また、回路素子での消費電力から電池温度を計算する手法を確立し、上記の計算技術と組み合わせる電気・熱連成計算アルゴリズムを構築した。

以上のモデルを 18650 型実電池のシミュレーション解析に適用し、図 5 に示す通り、1C 程度までの小電流充放電時の電池電圧、電池温度が精度よく解析出来ることを確認した。

4-2 3 極セル法による多孔質電極単極の特性測定

4-1 で述べた集中定数型シミュレーションモデルを発展させるためのベースデータを得るため、測定技術の高度化を行った。すなわち、4-3 で述べる反応分布が解析可能な分布定数型シミュレーションモデルの構築のためには、正極の応答と負極の応答が混在した 2 極セルでの測定値は複雑すぎて使いにくいいため、正極の応答と負極の応答を分離して測定する必要がある。このため、電極の動作特性を分離して測定することができる、3 極セルによる解析技術の高度化を行った。

まず、図 2 の構想を具現化するため、図 6 に示す通り、作用極側の電流密度を高めるために直

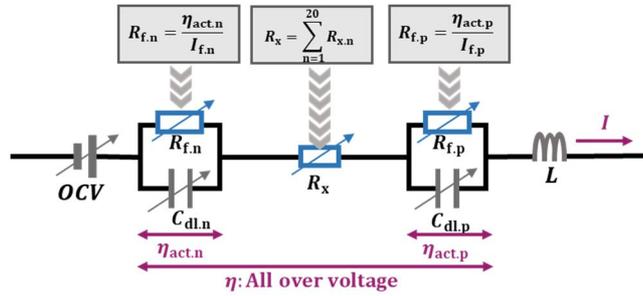


図 3 電気・熱連成計算モデルにおける集中定数型等価回路の枠組み。電荷移動抵抗 ($R_{f,n}$, $R_{f,p}$)、イオン伝導抵抗 R_x は図 4 に示す支配方程式の数値解に連動する可変抵抗である。 $C_{dl,n}$, $C_{dl,p}$ は電気二重層容量、 OCV は開回路電圧、 L は巻回構造によるインダクタンスを表す。また、 $\eta_{act,n}$, $\eta_{act,p}$ は過電圧、 $I_{f,n}$, $I_{f,p}$ はファラデー電流である。

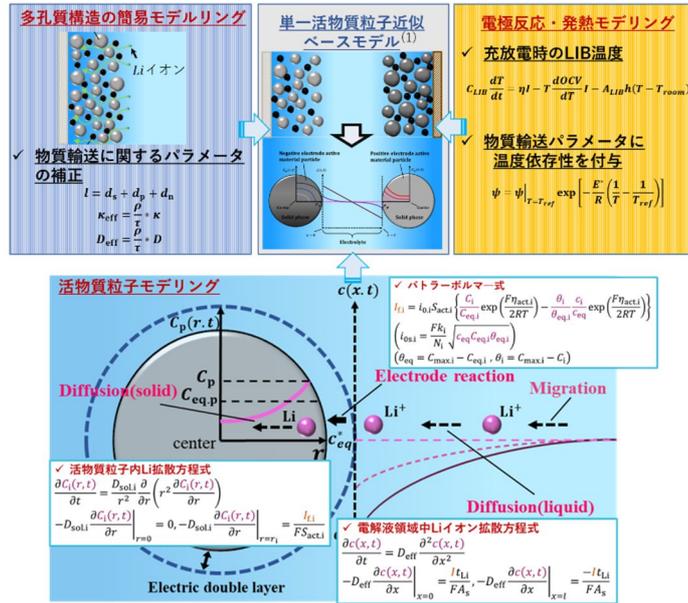


図 4 電気・熱連成計算モデルにおける電池反応の支配方程式

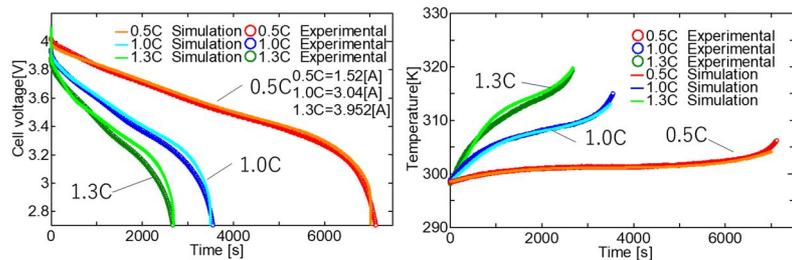


図 5 電気・熱連成計算モデルによるシミュレーション値と 18650 型実電池における実測値との比較

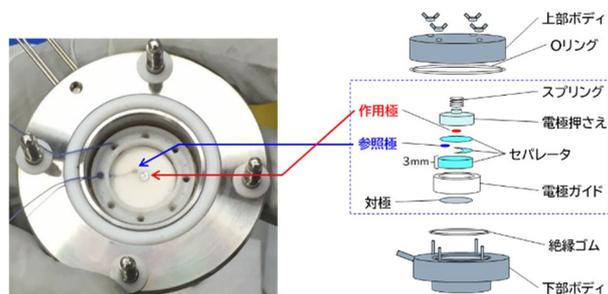


図 6 3 極セルの写真と概略

径 2mm の小型作用極とし、参照極配置の自由度を高めるためにセパレータを積層して厚い電解液層を形成し、劣化を防止するためにセル組立から測定までをグローブボックス内で完結できるようにした 3 極セル測定系を構築した。これにより、従来は電極静特性の解析に特化していた 3 極セルを、大きな電流を流す電極動特性の解析に適用できるようにした。

次に、この 3 極セルを LIB の正極、負極の単極の特性解析に適用し、充放電曲線の実データを系統的に実測した (図 7)。

4 - 3 . 分布定数型等価回路による多孔質電極動特性モデルの開発

3 極セルを用いて測定した LIB 用多孔質電極単極の放電曲線実測値をベースとした、多孔質電極のシミュレーションモデル開発を進めた。具体的には、4 - 1 で述べた集中定数型シミュレーションモデルを 図 8 に示す分布定数型へと発展させ、多孔質電極における電池反応の特徴とも言える電極内反応分布が解析できるシミュレーションモデルへと高度化した。

このモデルによるシミュレーション値と前述の 4 - 2 で得た実測値を比較しながらモデル改良を進め、 図 9 に示す通り、多孔質電極の充放電特性の C レート依存性や塩濃度依存性が精度よく計算できるモデルの開発に成功した。この時、モデルにインプットするパラメータを電気化学的かつ理論的に定めるために (チューニングパラメータ化させない)、前述の 3 極セルや同一電極をセパレータを介して対向させる対称セルによる実測値を適用するパラメータ推定法を開発した。

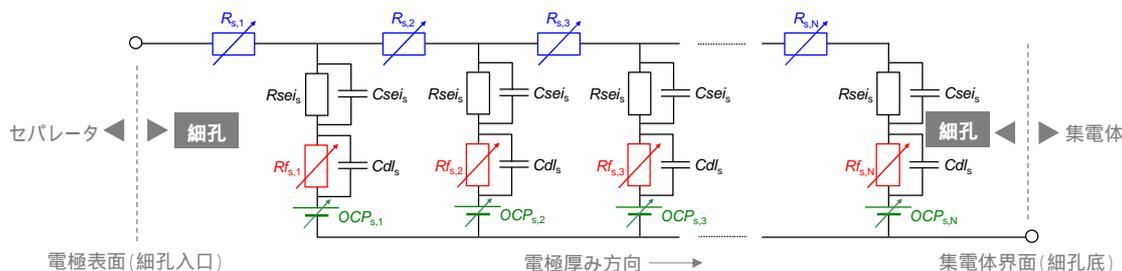


図 8 多孔質電極内の反応分布の解析を可能とする分布定数型シミュレーションモデルの枠組み。 $R_{s,i}$ は細孔内イオン伝導抵抗、 $R_{f,i}$ は電荷移動抵抗、 $OCP_{s,i}$ は開回路電位、 Cdl_s は電気二重層容量、 $R_{sei,s}$ は SEI 被膜抵抗、 $C_{sei,s}$ は SEI 被膜容量を表し、 図は負極多孔質電極の例であり、 段数は 20 段である。

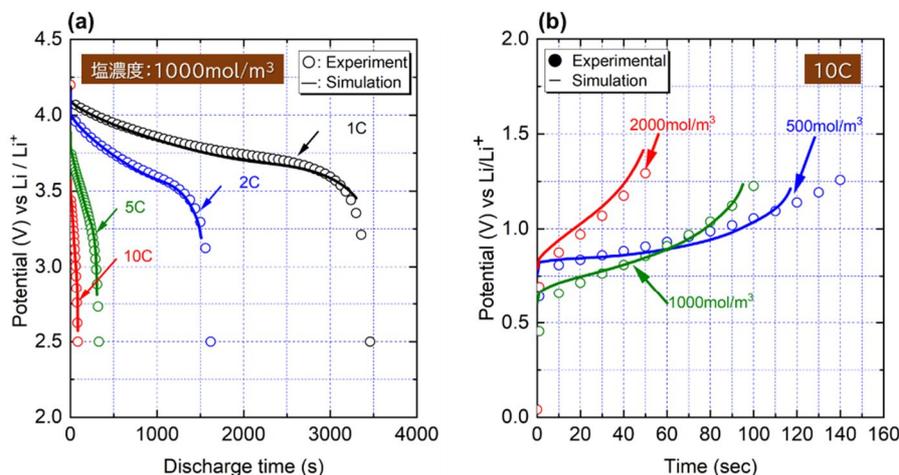


図 9 分布定数型シミュレーションモデルによるシミュレーション値と 3 極セルによる実測値との比較。(a) : LCO 多孔質電極における定電流放電特性の C レート依存性、 (b) : グラファイト負極における 10C 定電流放電曲線の電解液中の塩濃度依存性。

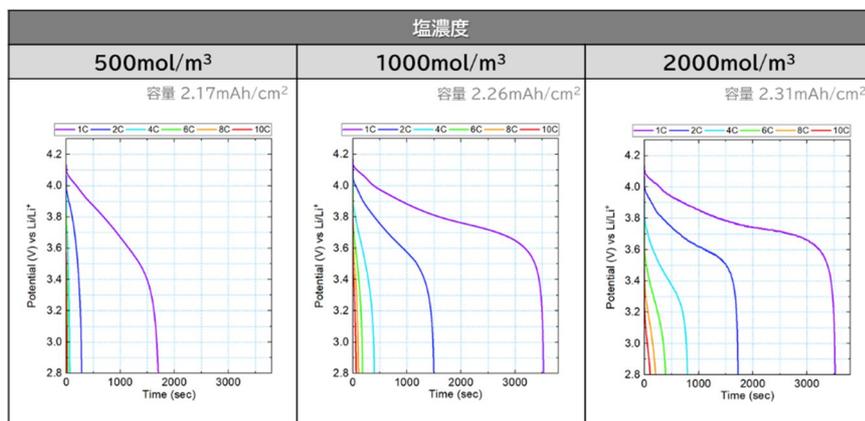


図 7 3 極セルによる多孔質電極単極特性の実測例。 活物質は $LiCoO_2$ であり、 電解液に用いた $LiPF_6/EC:DMC(1:1vol.%)$ の塩濃度を変え、 1 ~ 10C レートの電流値で測定した定電流放電曲線を示している。

さらに本モデルでは、反応中の多孔質電極内部におけるファラデー電流、過電圧、液相および固相のリチウムイオン濃度、開回路電位、電荷移動抵抗、イオン伝導抵抗等の実測困難な電気化学的状態量がリアルタイムで推定可能であることを確認した(図 10)。このモデル性能により、10C レートレベルでの急速放電時において、正極(LCO)では多孔質電極細孔内での液相 Li^+ イオン濃度の急低下による濃度分極の増大、負極(グラファイト)では多孔質電極細孔内での液相 Li^+ イオン濃度の急上昇による抵抗分極の増大(細孔内イオン伝導抵抗の上昇)により、両電極とも出力低下(正極では電位低下、負極では電位上昇)すること等をシミュレーションをベースとして理論的に明らかにした。

このように、本モデルでは激しく負荷変動した場合の電池内部状態をシミュレーション解析できることを実証し、本モデルを電気化学状態推定器として LIB の充放電制御に展開できる可能性があること示すことができた。

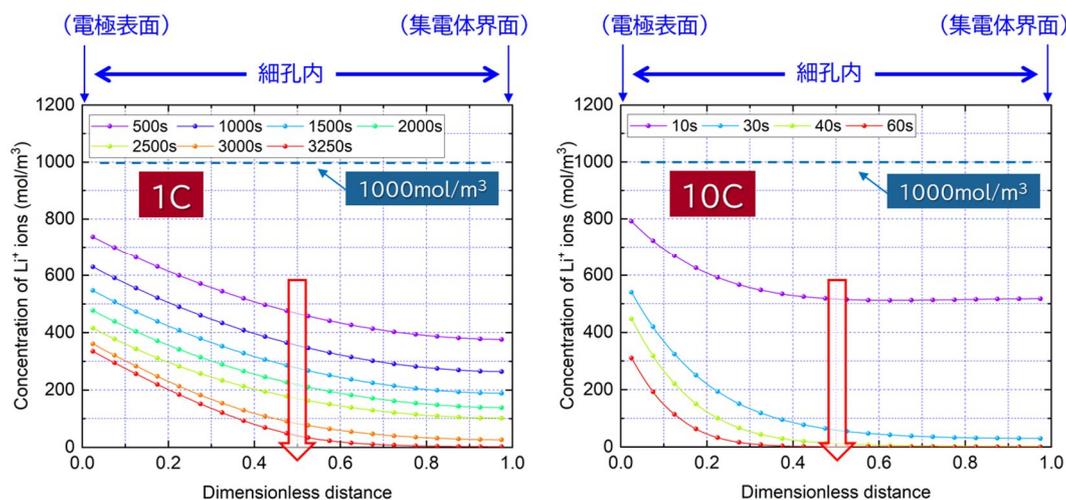


図 10 分布定数型シミュレーションモデルによる電池内状態推定の一例。図では、LCO 多孔質電極における 1C および 10C 放電時の液相 Li^+ イオン濃度分布の計算結果を示している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 薬師寺康平, 河野昭彦, 藤田洋司, 漆畑広明, 小山正人
2. 発表標題 3 極セルを応用したリチウムイオン電池多孔質電極の高負荷特性解析
3. 学会等名 2022年電気学会産業応用部門大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 河野昭彦, 佐藤颯太, 薬師寺康平, 鈴木勇士, 藤田洋司, 漆畑広明
2. 発表標題 リチウムイオン電池多孔質電極の解析 () - 3極セル方式による高負荷特性の解析 -
3. 学会等名 令和5年電気学会全国大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 鈴木勇士, 河野昭彦, 藤田洋司, 漆畑広明
2. 発表標題 リチウムイオン電池多孔質電極の解析 () - 正負極応答の2極セルインピーダンスへの寄与の解析 -
3. 学会等名 令和5年電気学会全国大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 薬師寺康平, 河野昭彦, 藤田洋司, 漆畑広明
2. 発表標題 リチウムイオン電池多孔質電極解析のための3極セル設計と測定技術開発
3. 学会等名 2021年度電気・情報関係学会北陸支部連合大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 薬師寺康平, 川瀬龍, 河野昭彦, 藤田洋司, 漆畑広明
2. 発表標題 リチウムイオン電池多孔質電極（正極）の1-10C放電特性に及ぼす電解液濃度の影響
3. 学会等名 令和4年電気学会全国大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Akihiko KONO, Kohei YAKUSHIJI, Yoji FUJITA, and Hiroaki URUSHIBATA
2. 発表標題 High-Load Characterization of Porous Electrode (Positive Electrode) for Lithium-Ion Batteries by Three-Electrode Cell
3. 学会等名 The ICEE Conference 2024 (国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 河野 昭彦, 鈴木 勇士, 藤田 洋司, 漆畑 広明
2. 発表標題 回路シミュレータを応用したリチウムイオン電池の多孔質電極内状態推定
3. 学会等名 第64回電池討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 河野昭彦, 藤田洋司, 漆畑広明
2. 発表標題 制御のための蓄電デバイスモデルの研究
3. 学会等名 日本生物環境工学会2023年 豊橋大会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 河野昭彦, 藤田洋司, 漆畑広明
2. 発表標題 リチウムイオン電池の高負荷特性の3極セル法による解析
3. 学会等名 2023年電気学会産業応用部門大会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

藤田洋司・河野昭彦 研究室 https://kitnet.jp/laboratories/lab0045/index.html
--

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
研究分担者	藤田 洋司 (Fujita Yoji) (40720222)	金沢工業大学・工学部・教授 (33302)	
研究分担者	漆畑 広明 (Urushibata Hiroaki) (40723367)	金沢工業大学・電気・光・エネルギー応用研究センター・教授 (33302)	

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
---------	---------