

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 6 月 3 日現在

機関番号：24201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420264

研究課題名(和文) リチウムイオン二次電池の劣化モードを考慮した非破壊の劣化評価・寿命推定手法の確立

研究課題名(英文) Establishment of Nondestructive Degradation Evaluation and Lifetime Estimation Method of Lithium-ion Secondary Battery Considering Degradation Modes

研究代表者

乾 義尚 (INUI, Yoshitaka)

滋賀県立大学・工学部・教授

研究者番号：70168425

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：まず、リチウムイオン二次電池の劣化にともなう交流インピーダンス特性と起電力の変化を詳細に測定し、それらを電池劣化の定量評価指標として用いる、新しい電池劣化プロセス評価手法を提案した。この評価手法は電池の劣化を各劣化モードに分離して評価するため、劣化モードが多数関わる実際の劣化プロセスの詳細な劣化評価が可能となることを示した。さらに、各劣化モードについて劣化プロセスを詳細に評価し、モードごとにその温度依存性を明らかにした。以上より、劣化電池の簡便な特性推定および寿命推定手法の開発に向けての指針を示した。

研究成果の概要(英文)：Detailed information on degradation process of lithium-ion secondary batteries is essential to manage the batteries throughout their lifetime. Therefore, the authors at first proposed a new evaluation method of detailed degradation process of lithium-ion secondary batteries through measurements of AC impedance and electromotive force of degraded batteries. Since this proposed evaluation method separately evaluates each degradation mode of the batteries, it can provide simple but detailed diagnosis of battery degradation degree. Next, the authors made clear detailed temperature dependence of each degradation mode. These obtained results make it possible to develop a simple but accurate performance evaluation and lifetime estimation method of degraded lithium-ion secondary batteries.

研究分野：エネルギー変換工学，電力工学

キーワード：リチウムイオン二次電池 劣化評価 寿命推定 交流インピーダンス特性 起電力

## 1. 研究開始当初の背景

携帯用電子機器の電源として広く普及しているリチウムイオン二次電池は、高起電力かつ高エネルギー密度という利点を生かして、次世代自動車（ハイブリッド自動車、電気自動車、等）の駆動用蓄電装置や自然エネルギー発電（太陽光発電、風力発電、等）の出力変動補償用蓄電池としても今後は広く用いられるようになるものと期待されている。実際、現在はニッケル水素電池が用いられているハイブリッド自動車用の蓄電装置も、そのプラグイン化にとともに、リチウムイオン二次電池に切り替えるべく自動車メーカー各社が研究開発にしのぎを削っている。

リチウムイオン二次電池も、他の電池と同様、長時間使用による劣化は避けられない。従って、この電池を自動車駆動や太陽光発電用の蓄電池として実用化するためには、詳細な劣化の評価手法と寿命推定手法の確立が必要不可欠であり、急を要する課題となっている。電池の詳細な劣化モードの抽出と各モードの劣化機構の解明を行うためには、正極や負極等各部材の劣化による結晶構造変化や被膜形成等を劣化電池の解体検査により詳細に調査するのが最も有効である。しかし、この解体検査は、電池を破壊してしまうので、劣化しにくい電池の開発には有用なデータを供給すると考えられるが、運用中の劣化電池の詳細な劣化状態の把握と寿命推定には応用できないため、非破壊で電池の劣化を診断することができる手法の開発も必要不可欠である。

非破壊試験で簡便に測定可能なリチウムイオン二次電池の劣化度の評価指標としては、一般に一定温度で低レートの定電流放電を満充電から行った時の放電可能容量が用いられている。しかし、この手法では、電池の劣化は放電可能容量の減少として定量的に評価可能となっているが、評価指標が単一であるので、正極の劣化、負極の劣化、両電極の容量バランスのずれ等の質的に異なる劣化機構（劣化モード）による影響を区別して解析することができない。従って、充放電回数とその時の温度や電流波形、保存期間とその時の温度や充電状態、等の劣化に影響する因子が多数関わる実際の劣化プロセスの詳細な劣化評価・寿命推定手法を確立するためには、より情報量の多い評価指標の採用が必要不可欠である。

研究代表者は、リチウムイオン二次電池の電圧や電流の過渡応答のシミュレーションを目指した研究を進めてきた。その結果として、単電池の交流インピーダンス特性と起電力を測定し、その測定結果に基づいて、電池の等価回路を決定し、得られた等価回路を用いて単電池の電圧過渡応答を正確に計算するシミュレータの開発に成功している。

研究代表者は、このシミュレータの開発時に、劣化により電池の放電可能容量だけでなく電圧過渡応答も変化するため、劣化電池

の計算には何らかの工夫が必要であることに気がついた。そして、劣化電池の交流インピーダンス特性と開放電圧を測定し直し、等価回路に劣化によるそれらの変化を考慮すれば、この問題点を解決し、劣化電池の電圧過渡応答を正確に計算することができることを見出した。交流インピーダンス特性と起電力にはそれぞれ電極反応および電極間の容量バランスの情報が含まれている。このことも考慮して、研究代表者は、電圧過渡応答に関する研究の過程で、電池の交流インピーダンス特性と開放電圧を評価指標として用いれば、質的に異なる劣化機構（劣化モード）による影響を区別して解析することができるため、劣化に影響する因子が多数関わる実際の劣化プロセスに対する非破壊の詳細な劣化評価手法と寿命推定手法を確立することができるのではないかという着想を得るに至った。

## 2. 研究の目的

本研究では、リチウムイオン二次電池を対象として、「電池をどのように運用すればどのように劣化しあとどれくらい保つのか分かる」、非破壊の劣化診断手法の確立を目指す。そのために、まず、電池の交流インピーダンス特性と開放電圧を評価指標として用いる劣化診断手法を開発する。さらにそれを応用して、電池の簡便な劣化評価手法と寿命推定手法を確立する。具体的には以下の研究を行う。

(1) リチウムイオン二次電池に温度、充放電電流波形および充放電回数の条件を種々変化させたサイクル負荷を加え、多数のサイクル劣化電池のサンプルを作製する。同様に、電池を温度、充電状態および保存期間を種々変化させた条件下で保存し、多数の保存劣化電池のサンプルを作製する。

(2) (1) で作製した劣化したリチウムイオン二次電池サンプルの交流インピーダンス特性と開放電圧を測定する。その結果を詳細に解析することにより、充放電回数や保存期間等の劣化に影響する因子が多数関わる実際の劣化プロセスに対して、電極の劣化や容量バランスのずれ等複数存在する劣化モードの影響を定量的に分離して詳細に解析することが可能な、非破壊の電池劣化診断手法を開発する。

(3) 交流インピーダンス特性と開放電圧には大量の情報が含まれているが、実際の運用状態の電池でそれらを詳細に測定するのは困難であることを考慮して、リチウムイオン二次電池の高精度な劣化評価と寿命推定を (2) の知見をうまく利用したより簡便な測定で行うことができる手法を確立する。

### 3. 研究の方法

本研究は、2013～2015年度の3年間で実施し、上述の研究目的に記した(1)～(3)の研究を、それぞれに1年ずつをかけておおむねその順の年次進行で遂行した。各年度の具体的な研究方法は以下の通りである。

(1) サイクル劣化および保存劣化試験による劣化したリチウムイオン二次電池サンプルの作製 (2013年度)

- ① 劣化レベルの異なる多数のサイクル劣化したリチウムイオン二次電池サンプルの作製
- ② 劣化レベルの異なる多数の保存劣化したリチウムイオン二次電池サンプルの作製

(2) リチウムイオン二次電池の実際の劣化プロセスに対して適用可能な非破壊の詳細な劣化モード解析手法の開発 (2014年度)

- ① 劣化したリチウムイオン二次電池サンプルの交流インピーダンス特性と起電力の測定
- ② 交流インピーダンス特性と起電力の測定に基づくリチウムイオン二次電池の非破壊劣化モード解析手法の開発

(3) リチウムイオン二次電池の高精度な劣化評価と寿命推定をより簡便な測定により行うことができる手法の確立 (2015年度)

- ① より簡便にリチウムイオン二次電池の劣化状態の推定が可能な試験手法と条件の考案
- ② 劣化状態の推定結果に基づいてリチウムイオン二次電池の高精度な劣化評価と寿命推定を行う手法の確立

### 4. 研究成果

本研究で得られた各年度の研究成果は、以下の通りである。

(1) 2013年度は、サイクル劣化および保存劣化試験による劣化したリチウムイオン二次電池サンプルの作製を行った。

リチウムイオン二次電池の劣化試験は、充放電サイクル劣化試験と保存劣化試験に大別される。本研究では、上記のうちの充放電サイクル劣化試験を主に実施した。具体的には、定電流放電と定電流・定電圧充電を繰り返すフル充放電サイクルを採用し、1サイクル内の電流・電圧制御のシーケンスは、満充電状態から1.0C(1時間率)の定電流放電により2.7V(放電終止電圧)まで放電→端子電圧が4.2V(最大充電電圧)に達するまで1.0Cの定電流充電→3時間の4.2V定電圧充電による満充電、である。今回の検討では、このフル充放電サイクルを250回まで繰り返し、供試リチウムイオン二次電池を劣化させた。一方、保存劣化試験に関しては、電池のSOCが1.0(満充電)と0.5の2条件で行い、

60日間の結果まで得られた。

劣化試験では、劣化を加速させるため、通常は電池を高温条件下に置く。しかし、温度の違いによって劣化プロセスに質的な違いがある可能性もあり、その場合には高温条件下での劣化試験だけでは不十分であるので、常温条件下での劣化試験も必要である。このことを考慮して、劣化試験は電池温度が50°Cと20°C一定の2条件で実施した。

(2) 2014年度は、リチウムイオン二次電池の実際の劣化プロセスに対して適用可能な非破壊の詳細な劣化モード解析手法の開発を行った。

まず、供試リチウムイオン二次電池に対する交流インピーダンス特性の測定結果の一例として、電池温度が50°Cでのフル充放電サイクル劣化試験の結果得られた、充放電サイクル数の増加にともなうインピーダンスのナイキストプロットおよび実部(抵抗成分)と虚部(リアクタンス成分)の周波数特性の変化を図1～3に示す。

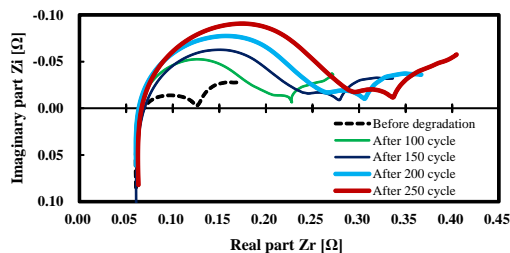


図1 劣化によるナイキストプロットの変化

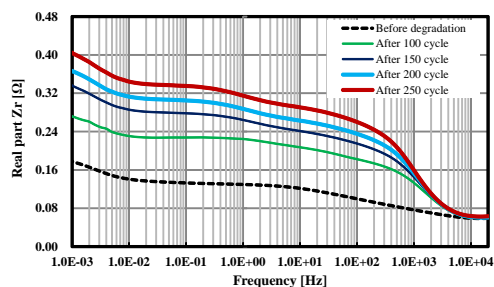


図2 劣化によるインピーダンス実部の変化

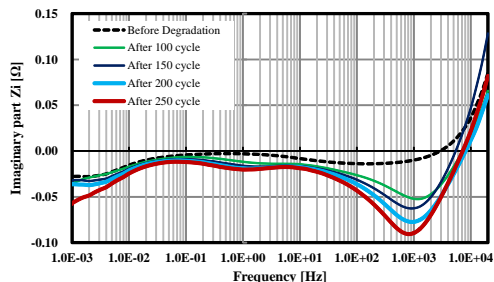


図3 劣化によるインピーダンス虚部の変化

交流インピーダンス特性を測定することのメリットは、電池の内部抵抗(インピーダ

ンスの実部) の大まかな変化が分かるだけでなく、その劣化にともなう変化を要因別に分離して定量的に評価できる点にある。具体的には、通常のリチウムイオン二次電池の内部抵抗は、高周波側から、電極の金属板や電解質の抵抗に起因する抵抗値が周波数に依存しない成分（オーム抵抗）、両電極での電荷移動過程に起因する周波数領域が異なる2個の半円弧状の成分（高周波側および低周波側電荷移動抵抗）および電極等での物質移動過程（拡散）に起因する電荷移動抵抗よりも低周波側の成分（拡散抵抗）に分離できることが知られている。

供試リチウムイオン二次電池の場合、4種類の各抵抗成分に対応する周波数領域は、オーム抵抗が約6 kHz以上の周波数領域、高周波側電荷移動抵抗が約6 kHz～約7 Hzの周波数領域、低周波側電荷移動抵抗が約7 Hz～約70 mHzの周波数領域および拡散抵抗が約70 mHz以下の周波数領域で、電池の劣化度にかかわらずほぼ不変であるとみなして差し支えないことが分かった。そこで、次に、上記の周波数領域を考慮して、充放電サイクル数の増加にともなう各抵抗成分の大きさの変化を定量化した。結果の一例として、劣化試験時の温度が50°Cの場合の各抵抗成分の大きさの変化を図4に示す。なお、図では、拡散抵抗は便宜上1 mHzまでの周波数領域とした。

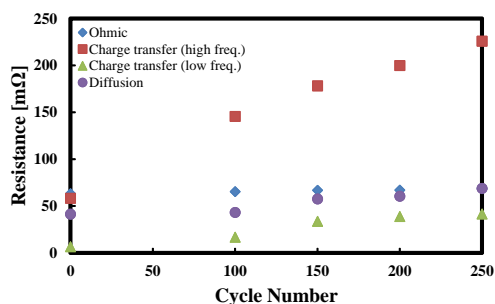


図4 劣化にともなう各抵抗成分の変化

供試リチウムイオン二次電池のオーム抵抗は劣化試験時の温度と充放電サイクル数にかかわらずほぼ一定であることおよび低周波側電荷移動抵抗と拡散抵抗は充放電サイクル数の増加にともなう徐々に増大しているが劣化試験時の温度による有意の差はみられないことが分かった。これらの各抵抗と異なり、高周波側電荷移動抵抗は、充放電サイクル数の増加にともなう顕著に増大しており、しかもその増大率には温度依存性があり劣化試験時の温度が高い場合の方がより大幅であることが分かった。

一方、供試リチウムイオン二次電池に対するフル充放電サイクル劣化試験の結果得られた、サイクル数の増加にともなう起電力のSOC依存性の変化の一例として、劣化試験時の温度が50°Cの場合の結果を図5に示す。供試リチウムイオン二次電池の起電力は

SOCが高い領域ではサイクル充放電を繰り返しても全く変化せず、それが変化するのはSOCが低い領域のみに限られていることが分かった。そして、このSOCが低い領域における起電力の変化は、起電力が急激に低下する点の高SOC側へのシフトであり、それにより放電終止電圧に達するSOCがずれるため、サイクル数の増加にともない電池容量が減少していることが分かった。

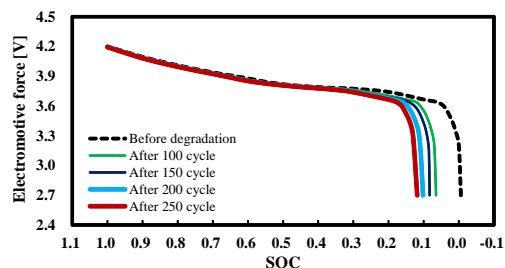


図5 劣化にともなう起電力の変化

上述の検討結果より、電池の交流インピーダンス特性と起電力の測定結果をうまく利用すれば非破壊で劣化モードを解析することができることが明らかとなり、リチウムイオン二次電池の非破壊劣化モード解析手法を確立することができた。

(3) 2015年度は、リチウムイオン二次電池の高精度な劣化評価と寿命推定をより簡便な測定により行うことができる手法の確立を行った。

前年度の研究でリチウムイオン二次電池の内部抵抗を4種類の各抵抗成分に分離する手法は確立したが、簡便な測定で劣化電池の特性を推定するためには、それらの各抵抗成分の温度依存性を詳細に明らかにしておく必要がある。

まず、オーム抵抗成分について検討を行い、電池の劣化状態にかかわらず、その温度による変化はほとんどないことが分かった。また、拡散抵抗成分についても、電池の劣化状態にかかわらず、その温度による変化は小さいことが分かった。

一方、高周波側および低周波側電荷移動抵抗成分は、温度により大きく変化した。そこで、両電荷移動抵抗成分の温度依存性を明らかにするために、種々の劣化状態のリチウムイオン二次電池について、測定時の電池温度を10°C～40°Cの範囲で変化させてインピーダンス測定を行い、温度の逆数とそのときのインピーダンス特性から得られた両電荷移動抵抗成分の逆数の関係を片対数グラフにしたアレニウスプロットを作成した。高周波側および低周波側電荷移動抵抗成分に対するアレニウスプロットをそれぞれ図6および図7に示す。

これらの図より、どちらの電荷移動抵抗成分についても、アレニウスプロットは直線でありしかもその傾きが劣化の状態によらず

ほぼ同じとなっている。この結果より、リチウムイオン二次電池の高周波側および低周波側電荷移動抵抗成分は、どちらもアレニウスの式に従う温度依存性をもち、しかもそれらの活性化エネルギーが劣化状態によらずほぼ一定であることが分かった。

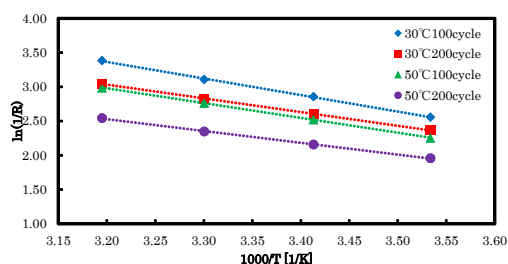


図 6 種々の劣化状態の電池の高周波側電荷移動抵抗のアレニウスプロット

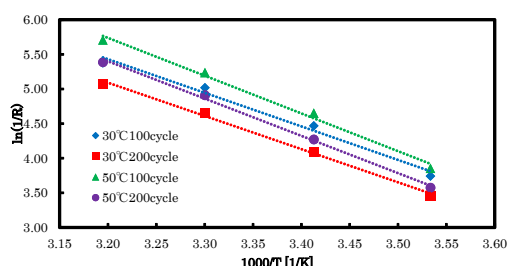


図 7 種々の劣化状態の電池の低周波側電荷移動抵抗のアレニウスプロット

前年度の結果は、リチウムイオン二次電池の 4 種類の各抵抗成分の定量的な分離・評価には、あらかじめ劣化電池の交流インピーダンス特性を詳細に測定し周波数領域の境界となる周波数を求めておけば、その後はそれらの周波数のみでインピーダンスを測定すれば十分であり、起電力の評価についても低 SOC 領域でのみ測定すれば十分であることを示しており、さらに今年度の結果より 4 種類の各抵抗成分の温度依存性が明らかになった。本研究では、これらの結果をうまく利用して、リチウムイオン二次電池の簡便ではあるが詳細な劣化度の診断・評価手法を提案した。具体的には、供試リチウムイオン二次電池の場合、電池の詳細な劣化度の診断に必要な測定は、ある 1 種類の温度における、6 kHz、7 Hz、70 mHz および 1 mHz の 4 通りの周波数でのインピーダンスの測定と SOC が 0.3 以下の領域での起電力の測定である。さらに、提案した劣化度の診断・評価手法の結果を利用すれば、前年度の研究で劣化にともなう各抵抗成分の変化が明らかになっているので、劣化リチウムイオン二次電池の寿命推定を行うことも可能となる。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

- ① 乾 義尚, 坂本眞一, 田中正志: 「イン

ピーダンスと起電力測定に基づくリチウムイオン電池の劣化と電圧応答の検討」, 電気学会論文誌 B 分冊, 査読有, 136 巻, 7 号, 印刷中 (2016)

- ② T. Tanaka, S. Ito, M. Muramatsu, T. Yamada, H. Kamiko, N. Kakimoto, Y. Inui: “Accurate and Versatile Simulation of Transient Voltage Profile of Lithium-ion Secondary Battery Employing Internal Equivalent Electric Circuit”, Applied Energy, 査読有, Vol. 143, pp. 200-210 (2015) DOI: 10.1016/j.apenergy.2015.01.028

〔学会発表〕(計 20 件)

- ① 夏原悠佑, 平山智士, 伊藤大輔, 坂本眞一, 乾 義尚, 田中正志: 「蓄電池併用 PCS に組み込まれたリチウムイオン電池の簡易劣化診断手法の提案」, 平成 28 年電気学会全国大会, 2016 年 3 月 18 日, 東北大学 (仙台市)
- ② 伊藤俊介, 田中正志, 乾 義尚: 「劣化度の異なるリチウムイオン二次電池を並列接続した組電池のばらつき検出の検討」, 平成 28 年電気学会全国大会, 2016 年 3 月 18 日, 東北大学 (仙台市)
- ③ 伊藤俊介, 田中正志, 乾 義尚: 「リチウムイオン二次電池の単電池と組電池の劣化プロセスの比較」, 平成 27 年度電気学会東京支部茨城支所研究発表会, 2015 年 11 月 28 日, 日立シビックセンター (日立市)
- ④ 伊藤俊介, 田中正志, 乾 義尚: 「劣化度の異なるセルを並列接続した組電池の充電条件が劣化プロセスに与える影響の検討」, 第 56 回電池討論会, 2015 年 11 月 12 日, 愛知県産業労働センター (名古屋市)
- ⑤ 乾 義尚, 榊田義久, 坂本眞一, 田中正志: 「リチウムイオン電池充放電時の発熱量の詳細推定法と簡易推定法の比較」, 第 56 回電池討論会, 2015 年 11 月 11 日, 愛知県産業労働センター (名古屋市)
- ⑥ 前田 諒, 乾 義尚, 坂本眞一, 田中正志: 「劣化したリチウムイオン二次電池の内部インピーダンスの温度依存性に関する検討」, 電気学会電力技術・電力系統技術合同研究会, 2015 年 9 月 17 日, 東北大学 (仙台市)
- ⑦ S. Ito, T. Tanaka, Y. Yamamoto, Y. Watahiki, N. Kakimoto, Y. Inui: “Study on Current Sharing and Degradation Progress of Parallel-connected Li-ion Secondary Batteries with Different Degradation Levels”, International Conference on Electrical Engineering 2015, 2015 年 7 月 8 日, 香港大学 (中国香港市)
- ⑧ 乾 義尚, 榊田義久, 坂本眞一, 田中正志: 「リチウムイオン電池発熱量の詳細

- 推定法と簡易推定法の比較」, 第 34 回エネルギー・資源学会研究発表会, 2015 年 6 月 9 日, 砂防会館 (東京都千代田区)
- ⑨ 前田 諒, 乾 義尚, 坂本眞一, 田中正志: 「リチウムイオン二次電池の内部インピーダンスの温度依存性に及ぼす劣化の影響の検討」, 平成 27 年電気学会全国大会, 2015 年 3 月 24 日, 東京都市大学 (東京都世田谷区)
- ⑩ 乾 義尚, 榊田義久, 坂本眞一, 田中正志: 「リチウムイオン二次電池の発熱推定法の提案と妥当性の検討」, 第 31 回エネルギーシステム・経済・環境コンファレンス, 2015 年 1 月 27 日, 砂防会館 (東京都千代田区)
- ⑪ 伊藤俊介, 山本義樹, 綿引祥隆, 田中正志, 垣本直人, 乾 義尚: 「劣化度の異なるリチウムイオン二次電池を並列接続した組電池の劣化プロセスの温度依存性の検討」, 第 31 回エネルギーシステム・経済・環境コンファレンス, 2015 年 1 月 27 日, 砂防会館 (東京都千代田区)
- ⑫ 伊藤俊介, 山本義樹, 綿引祥隆, 田中正志, 垣本直人, 乾 義尚: 「劣化度の異なる Li-ion 電池を並列接続した場合の電流分布シミュレーションと劣化プロセスの検討」, 平成 26 年度電気学会東京支部茨城支所研究発表会, 2014 年 11 月 22 日, 日立シビックセンター (日立市)
- ⑬ 乾 義尚, 松元 亮, 榊田義久, 坂本眞一, 田中正志: 「インピーダンスと起電力に基づくリチウムイオン電池の劣化と電圧応答の検討」, 第 55 回電池討論会, 2014 年 11 月 21 日, 国立京都国際会館 (京都市)
- ⑭ 田中正志, 伊藤俊介, 山本義樹, 垣本直人, 乾 義尚: 「劣化度の異なるリチウムイオン二次電池を並列接続した組電池の劣化プロセスと電流分布の検討」, 第 55 回電池討論会, 2014 年 11 月 21 日, 国立京都国際会館 (京都市)
- ⑮ 乾 義尚, 松元 亮, 榊田義久, 坂本眞一, 田中正志: 「インピーダンスと起電力測定に基づくリチウムイオン電池の劣化と電圧応答の解析」, 電気学会電力技術・電力系統技術合同研究会, 2014 年 9 月 25 日, 大阪府立大学 (堺市)
- ⑯ 榊田義久, 乾 義尚, 坂本眞一, 田中正志: 「等価回路とエン트로ピー変化の測定値を用いたリチウムイオン二次電池の発熱推定法」, 電気学会電力技術・電力系統技術合同研究会, 2014 年 9 月 25 日, 大阪府立大学 (堺市)
- ⑰ 乾 義尚, 松元 亮, 中村直登, 池之上卓己, 坂本眞一, 田中正志: 「インピーダンスと起電力に基づくリチウムイオン電池の劣化プロセスと電圧応答の検討」, 第 33 回エネルギー・資源学会研究発表会, 2014 年 6 月 11 日, 大阪国際交

流センター (大阪市)

- ⑱ 榊田義久, 乾 義尚, 池之上卓己, 坂本眞一, 田中正志: 「等価回路とエン트로ピー変化の測定値を用いたリチウムイオン二次電池の発熱量の推定」, 平成 26 年電気学会全国大会, 2014 年 3 月 20 日, 愛媛大学 (松山市)
- ⑲ 松元 亮, 坂本眞一, 榊田義久, 乾 義尚, 池之上卓己: 「超音波照射したリチウムイオン二次電池の交流インピーダンス解析 —電池の設置位置の違いによる反応抵抗の検討—」, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 2014 年 3 月 19 日, 青山学院大学 (相模原市)
- ⑳ 乾 義尚, 松元 亮, 池之上卓己, 坂本眞一, 田中正志: 「インピーダンスと起電力の測定に基づくリチウムイオン二次電池の劣化プロセスの検討」, 第 30 回エネルギーシステム・経済・環境コンファレンス, 2014 年 1 月 24 日, 砂防会館 (東京都千代田区)

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

特になし

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

乾 義尚 (INUI, Yoshitaka)  
滋賀県立大学・工学部・教授  
研究者番号: 70168425

### (2) 研究分担者

池之上 卓己 (IKENOUE, Takumi)  
京都大学・大学院エネルギー科学研究科・助教  
研究者番号: 00633538

田中 正志 (TANAKA, Tadashi)  
茨城大学・工学部・講師  
研究者番号: 40583985

### (3) 連携研究者

なし