

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 20 日現在

機関番号：12612

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26350472

研究課題名(和文) リチウムイオン二次電池の余寿命予測とリユースのための2変量寿命分布解析の応用

研究課題名(英文) Application of bivariate degradation analysis for prediction of remaining capacity of Lithium ion secondary battery

研究代表者

横川 慎二 (Yokogawa, Shinji)

電気通信大学・i-パワーエネルギー・システム研究センター・准教授

研究者番号：40718532

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：リチウムイオン二次電池の稼働に伴う容量の劣化について、充放電ストレスと待機時間ストレスに駆動される二つのメカニズムの寄与とその相互作用を前提とし、実際に電池を運用する条件に対して正確な劣化予測を可能とするモデルを構築した。  
ストレス条件下におかれたリチウムイオン二次電池の内部では、容量劣化に寄与する複数の反応が進行することを実験により確認した。その挙動をべき乗モデルで表現した固定効果と、電池の個体間差をランダム効果として表現した線形混合効果モデルを適用することにより、高い精度の予測を行うことが可能となる。  
このモデルの適用により、長期使用中の使用状況の変化にも対応可能な、精緻な予測が可能となる。

研究成果の概要(英文)：A prediction model for capacity degradation of Lithium-ion secondary battery (LiB) under practical use conditions was developed based on two degradation mechanisms, which are cycle stress and calendar stress, and their interaction. Multiple physical and chemical reactions in the LiBs that contribute to the capacity degradation were observed with the experiment. By modeling the capacity degradation with the power law as the fixed effects and modeling the individual variations as the random effects, the linear mixed effect model can be applied to the prediction obtaining a highly accurate prediction. Proposed model can give the highly accurate predictions corresponding to changes in use conditions under long-term usages.

研究分野：エネルギー貯蔵・制御、機器の寿命予測、故障物理、品質管理、信頼性工学

キーワード：リチウムイオン二次電池 劣化予測 故障解析 充放電劣化 待機劣化 線形混合効果モデル

1. 研究開始当初の背景

本研究は、稼働に伴って（使用・環境による）ストレス履歴が大きく変化する際の、二次電池の劣化予測手法の確立を目指す。

リチウムイオン二次電池（Lithium-ion Battery ; LiB）に代表される、高エネルギー密度を有する二次電池は、スマートフォンやノートパソコンなどの携帯端末などにおいて、既に多くの実績がある。今後は電気自動車（EV、HEV など）の電動車両や、スマートグリッドにおける蓄電設備としての Home Energy Management System (HEMS)、それらを統合した Town Energy Management System (TEMS) などへの展開が加速し、社会的なエネルギー課題に対処するための重要なデバイスとして期待されている。

そのような使用局面の拡大により、LiB の“使われ方”も多様になっている。さらに、同じシステムに実装された電池でも、使用者やそのライフスタイルに変化が生じることによって、稼働期間の間に“使われ方”が大きく変化することが予想される。その際には、それまでの使用履歴から予測される劣化とは挙動が異なり、それらを想定した運用が不可欠となる。すなわち、システムを長期間に渡って安定して稼働させるには、現状確認、余寿命診断、最適配置などの保全方法を確立・体系化すること、加えてそれを実施する技術者や保全員の養成が必要となる。

一般に、LiB の運用においては充放電回数と保存時間（充電したままの停止期間）の2つのストレスが、それぞれ特性劣化に寄与することが知られている。そのため、ストレスの変化が個々のデバイスの信頼度の推移に如何に影響するか、新たなストレス条件においてあと何年の使用が可能であるかなどを見極めるために、2変量ストレスが劣化挙動に与える影響を総合的に評価し、予測する手法の確立が求められる。

さらには、製造のばらつきなどによって生じる LiB の個体差が予測に与える影響を把握することが重要であり、個体差を寿命の分布や劣化の挙動の予測にどのように導入するかも、重要な要素となる。

2. 研究の目的

本研究は、HEMS や TEMS などを用いられる電池資産を、長期間かつ多様な使い方に対して運用することを可能とする劣化予測モデルの開発を目的とする。通常の家電製品などに比べて、はるかに長い耐用年数が求められる住宅や建造物の運用において、状況の変化に柔軟に対応し、システムに安全安心とレジリエンスを確保するためには、長期的かつ正確な劣化予測が必要不可欠である。

そこで、LiB の余寿命予測と効果的な電池運用の研究基盤確立のために、劣化のメカニズムと2つのストレスの相関を明らかにし、ストレスの履歴変化に対応することを可能にする信頼性試験とデータ解析手法・理論を開

発することを目指とした。

3. 研究の方法

本研究は、LiB に代表される二次電池の容量劣化について、故障物理に基づいた信頼性試験方法、2変量劣化予測モデルとデータ解析方法を開発し、電池資産運用のための研究基盤を確立することを目指した。研究の進め方は以下に示すものである。

(1) 充放電劣化と待機劣化を考慮し、劣化を説明する適切なタイムスケールを検討する。特に、充放電ストレスについて、劣化の進行とともにストレスへの寄与が低下する充放電回数に代わるタイムスケールを検討する。

(2) 充放電劣化と保存劣化に関する2変量のストレスの寄与、及びそれらの相関を検証する信頼性試験を実施する。その結果に関する物理解析、ならびにデータ解析により、特性劣化と状態変化、および2変量ストレス間の関係を明らかにする。

(3) 3Dプロット法を用いて、劣化の挙動や個体間変動の影響などについて可視化し、物理化学的な劣化挙動モデルへのフィッティングを検討する（図1など）。

(4) 2変量ストレス履歴の変化を考慮し、個体間変動を説明し得る統計的な劣化予測モデルを開発する。

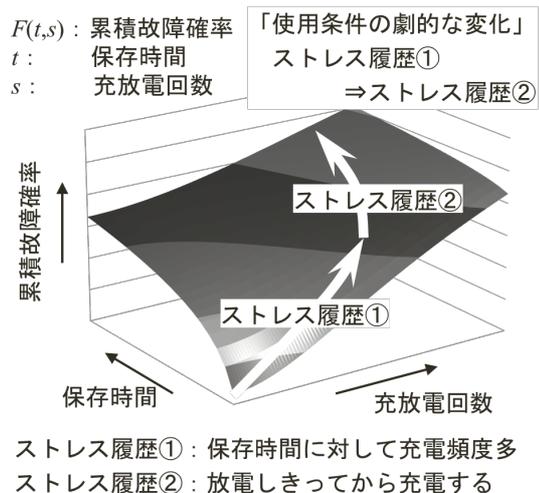


図1、使われ方の変化と信頼度との関係の概念図。

4. 研究成果

(1) 充放電ストレスの時間スケールの検討

市販の 18650 型 LIB を用いた充放電試験を実施し、充放電におけるストレスを示す尺度の検討を行った。温度制御下の恒温槽内に保持したサンプルに対して、PC 制御された充放電装置（KIKUSUI 製 PFX-2011）を用いた連続充放電サイクル試験を実施した。充放電条件は上限 4.15V、下限 3.0V であり、CC-CV 充電（Constant Current - Constant Voltage; 0.49A→4.15V）と CC 放電（0.49A）を用いた。また、劣化のメカニズムを検証するため、試験前後サンプルの構造に関する物理解析を実施した。試験温度は 45、60℃である。

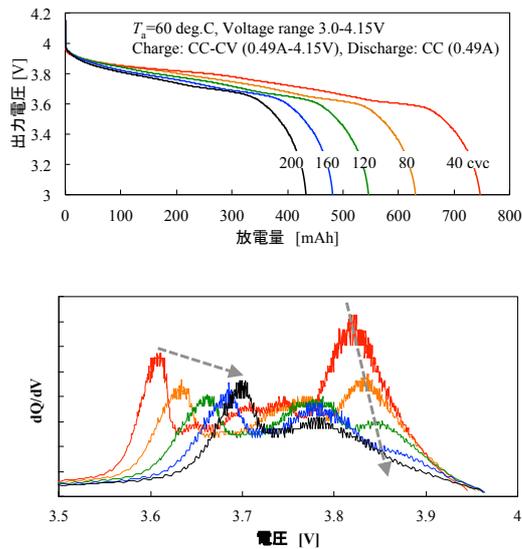


図2、LIB 充放電試験の放電特性変化（上）と dQ/dV 1 次微分解析プロット（下）。

試験の結果、充放電容量の低下が観測された。図2(上)に放電容量低下の例を示す。充放電の繰り返しに伴い、出力電圧が3Vに低下するまでの放電量が小さくなる。出力電圧の低下は放電量に対して一定ではなく、4Vから3.6V付近まで緩やかに低下した後急激な低下に転じている。その際の変曲点の電位も変動している。これらは、充放電中の活物質の相転移点に対応するものと考えられる。

そこで、変曲点の変化を検証する dQ/dV 解析を行った(図2(下))。サイクルに伴い、高電圧側のピークの減少と定電圧側のピークのシフトが見られる。ピーク強度低下は活物質の相対的な劣化を、ピークシフトは抵抗成分の増加を反映しているものと考えられる。一般に前者は正極側、後者は負極側の反応に帰属し、観測された変化もこれに対応する。

劣化に寄与する反応は、正極、負極のみでなく、LIBを構成する材料全体によって大きく影響されると考えられる。本研究のサンプルは、一般によく知られる材料が用いられているため、特殊な劣化モードが生じていることは想定するに難しく、正極・負極の電解液との反応や、負極での Solid Electrolyte Interface (以下、SEI)の生成による抵抗成分の増加などが主要因と考えられる。

検証のため、充放電試験によって容量が劣化したサンプルの故障解析を実施した。X線光電子分光を用いた表面状態調査、ならびにSEI被膜量により、容量劣化サンプルでは、負極表面のみならず正極表面においてもMn酸化物が堆積している様子が確認され、これに伴い放電状態において負極活物質中のLi濃度が増大していること、および正極活物質中のLi濃度が減少していることがわかった。すなわち、電極表面、特に正極表面のMn再析出が電位的な変化を引き起こし、正・負極の運用域のずれが生じることにより、加速試験において容量が大きく劣化したものと推察され

る。電解液中の電解質濃度も低下している傾向が認められており、これらの結果は図2に示した放電特性の変化と矛盾しない。

観察範囲において、異なる温度の充放電試験の傾向の違いは、劣化のメカニズムの違いとは考えにくい。また、充放電に伴うSEIの生成量はLiイオンの移動量によって決まる現象であるため、尺度として充放電容量の累積を用いることが適切と考えられる。そこで、累積放電容量  $j_{cum}$  に対する容量劣化量  $\Delta C$  が、べき乗モデルに従い、さらに温度  $T$  に対する依存性にアレニウス則を仮定すると、以下のモデルが想定される。

$$\Delta C = a_0 \cdot j_{cum}^n \cdot \exp(-E_a/kT) \quad (1)$$

ここで  $k$  はボルツマン定数、 $E_a$  は活性化エネルギーを示す。図3に、観測結果に式(1)をフィッティングした結果を示す。初期の不安定な領域を除いて、200 サイクル経過時点(最大劣化量60%程度、すなわち容量比40%程度)まで両対数グラフ上で高い直線性を示している。また、異なる試験温度のプロットの傾きには差がない。求められる活性化エネルギーの推定値は0.57 eV (55.2 kJ/mol) である。チタン酸リチウム薄膜電極と電解液の界面におけるリチウムイオン移動抵抗の活性化エネルギーは37~64 kJ/mol との報告があり、観測した容量劣化のそれと近い。

べき乗モデルは特定の物理化学現象に特化せず、多数の現象の重畳に依存する特性変化を説明することができる。また、統計モデリングに都合の良い対数線形モデルでもある。

以上より、充放電ストレスを反映するタイムスケールとしては、累積放電容量  $j_{cum}$  を用いたべき乗モデルを用いることが適切と結論した。

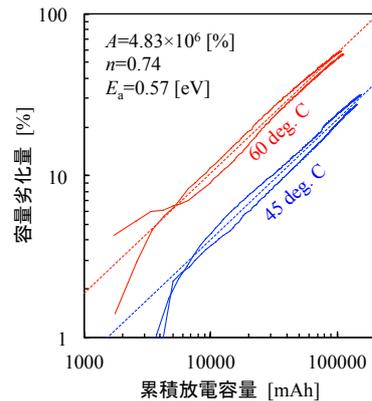


図3、充放電による容量劣化の累積放電容量および温度依存性。

## (2) 2つの時間スケールに対する劣化挙動

様々な使用条件を網羅するモデルを検討するため、それらの比率を変えた繰り返し充放電を行ない、ストレスとLiB特性劣化の関係を検討する試験を行った。実験には充放電試験装置(東洋システム製 TSCAT-3000)を用い、3パターンのストレスを繰り返しサンプルに対して印加した。試験温度は60°Cである。

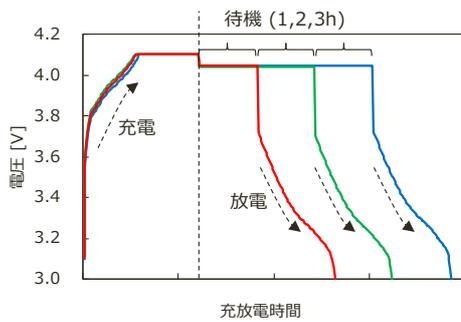


図4 充放電試験プロファイルの概要

本研究では充電と放電を切り替えるタイミングに待機時間を設け、その長さによる影響を評価した。これは、実際にLiBを使用することを考慮したとき、その使われ方が変化することに対応する。図4に示すように、充電と放電の間に1h、2h、3hの待機時間を設けた3つのプロファイルを準備した。さらに、充放電回数を400サイクルに固定し、200サイクル後にプロファイルを切り替える組合せの実験を行った。すなわち、400サイクルの充放電の間の総待機時間は一定にして、使われ方の履歴の差異による試験後の容量劣化の差異を検証した。

実験の結果より、充放電サイクル数に対する容量劣化率の変化を図5に示す。パターン2とパターン3の400サイクル試験後の容量劣化率はほぼ等しいことがわかる。一方で、試験開始後の待機時間が比較的短いパターン1では、試験終了後の容量劣化率が他の2条件よりも小さい。

また、200サイクルまでの1サイクルあたりの劣化(傾き)はパターン3 > パターン2 > パターン1の順となり、待機時間の長さ(待機時間3h、2h、1h)に対応する。一方で、201サイクルから400サイクルまでの期間の1サイクルあたりの劣化(傾き)は待機時間と対応していない。すなわち、LiBの初期劣化においては待機時間の寄与が大きく、ある程度劣化が進行した後は待機時間の変化の寄与は小さくなることが示唆される。

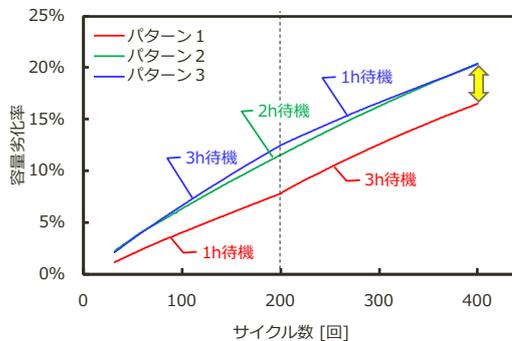


図5 充放電サイクル数と容量劣化率の関係

電池容量の劣化には内部抵抗の増加が寄与する。そこで、電池の内部抵抗を評価する方法である交流インピーダンス法を用いて、ストレス条件による試験後の劣化の状態の差異

を検証した。交流インピーダンス法は、微小な正弦波を電池に印加し、入力と出力波形との位相差から電極と電解液の界面の物性や反応を測定する手法である。測定には神奈川県産業技術センター保有のポテンショガルバノスタットBioLogic社製VSPを用いた。今回の研究では、複数の周波数でインピーダンスを測定し、そのインピーダンススペクトルを複素平面上に図示するCole-Coleプロットを用いてパターン1、2、3の試験後の状態比較を行った。その結果、未試験サンプル(Ref)との比較より、試験後の各サンプルにおいて円弧の大きさが増大していた。これは、電極と電解液との界面抵抗の増加を示唆している。また、いずれも円弧の大きさがほぼ等しいため、界面抵抗の変化もほぼ等しいと考えられる。すなわち、本方法では僅かな容量劣化率の差を反映出来ていない、もしくは界面抵抗の増加は容量低下率の差異と相関を持たない、といういずれかの要因が考えられる。

そこで次に、破壊解析により3つのサンプルの界面状態の差異を検証した。それには電池内部の状態を比較する必要があるため、X線コンピュータ断層撮影(X-ray Computed Tomography; X-CT)による非破壊検査、解体による電極表面の目視検査、およびX線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS)による負極及び正極の表面解析を行った。

X-CTは、対象となるサンプルにX線を照射し、材料によって透過量が異なることを利用してサンプルの内部構造を捉える手法である。使用した装置は東京都立産業技術研究センター城南支所所有のGEセンシング&インスペクション・テクノロジーズ(株)社製v|tome|x L300である。電池の上部、中央部、下部での輪切り断面画像を用いて、円の直径に沿ったピクセルの輝度を2次元グラフに表示する画像解析ツールを用いて、電極間隔の変化について検証した。また、電池全体の像を目視で確認した。その結果、いずれのサンプルにおいても、劣化による電池内部構造の局所的な変化(異常形状による短絡、剥離、膨れ等)はみられなかった。すなわち、観測された容量劣化は、局所的な形態変化ではなく、界面などのミクロな状態変化に起因しているものと考えられる。

そこで次に、破壊解析を実施した。グローブボックス内(露点約 $-70^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{O}_2$ 濃度0.1ppm以下、Ar雰囲気)において、放電状態の各試料のセル解体を実施した。取り出した電極表面をエチルメチルカーボネートで洗浄し、乾燥させた後に電極表面の目視確認を行ったところ、各電池とも正極の表面は黒色が認められ、異常がなかった。負極側は全体的に金色に近い色味が確認された。すなわち、負極炭素材のグラファイト層間にLiが少量残存して非可逆容量に寄与している可能性が示唆される。

電極表面で発生している物質の同定と、ストレス条件による差異を定量的に検証するため、XPSによる電極の表面解析を行った。XPS

は真空中で測定するサンプルの表面に X 線を照射して構成されている原子の各軌道から光電子を放出させ、その運動エネルギーが各軌道の束縛エネルギーに対応することによって、対象となるサンプルの表面に構成されている元素を同定する手法である。使用した装置は PHI 社製 Quanyum-2000 である。分析は Ref、パターン 1、2、3 の 4 サンプルで行った。結果として、負極活物質である C のほか、SEI 由来の有機皮膜 (ROCO<sub>2</sub>Li; リチウムアルキルカーボネート) および無機皮膜 (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; 炭酸リチウム、LiF など) の成分が検出された。これらはリチウムが Li<sup>+</sup>になっている化合物で、放電・充電に寄与しない電氣的に不活性のリチウムである。ただし、特定の SEI の生成量と劣化量の相関は認められなかった。

以上の結果より、劣化の進行には負極界面の SEI 生成に加えて、その他の要因がいくつか重畳して寄与するものと推察される。これらの結果は、べき乗モデルの妥当性を示すとともに、2つのストレスの交互作用を考慮する必要があることを示唆している。

### (3) 3Dプロット法による考察

式(1)に対して、待機時間の寄与を示すべき乗則を加えたモデルは式(2)のようになる。

$$\Delta C = a_0 \cdot t_{\text{hold}}^m \cdot j_{\text{cum}}^n \cdot \exp(-E_a/kT) \quad (2)$$

このモデルでは、充放電ストレスのみが印加され、待機時間が 0 の場合には劣化量が 0 となる。待機時間が 0 となる運用は実際にはありえないため、このモデルは現実的な使用条件への適合を前提とする。図 5 の観測結果について、式(2)をフィッティングした 3Dプロットを図 6 に示す。

図より、モデルに対する観測値の残差は偏りを持ち、パターン 1、3 では切り替え前後における正負の偏りが逆転することがわかる。すなわち、サイクル劣化と待機劣化に相関があることが伺える。また、最終的な劣化量の差が大きいことから、LiB の個体間差の考慮が必要となることが示唆される。

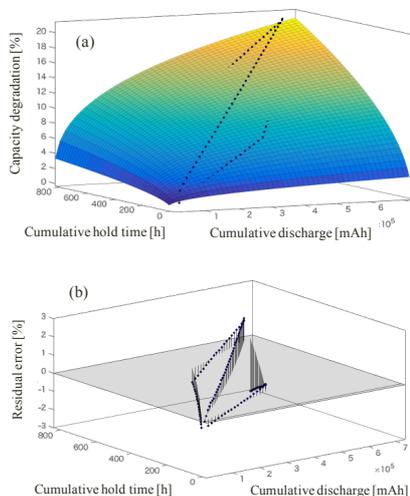


図 6 観測された劣化量の 3Dプロット。

### (4) 線形混合効果モデル

本研究において観測したストレスに対する劣化の進行は、連続型反応の径時データとなる。そこで、式(2)などの物理化学的な固定効果と、個体間差の繰り返し測定における変量効果を考慮した線形混合効果モデルによる分析を適用した。反応変数が正規データであるとし、線形混合効果モデルは以下の式(3)のように表される。

$$\mathbf{y} = \mathbf{X}\boldsymbol{\beta} + \mathbf{Z}\mathbf{u} + \boldsymbol{\varepsilon} \quad (3)$$

$\boldsymbol{\beta}$ は固定効果、 $\mathbf{u}$ および $\boldsymbol{\varepsilon}$ は正規分布に従うランダム効果、 $\mathbf{X}$ および $\mathbf{Z}$ はデザイン行列である。モデルのランダムでない成分は、 $\mathbf{E}(\mathbf{y}) = \mathbf{X}\boldsymbol{\beta}$ であり、式(2)の両辺を対数変換したものに、充放電ストレスと待機ストレスの交互作用を導入した。なお、式(2)は対数線形モデルであるため、この手法を導入することが容易となる。 $\mathbf{Z}\mathbf{u}$ は個体間のランダム効果を、 $\boldsymbol{\varepsilon}$ は個体内のランダム効果を説明する。 $\mathbf{u}$ および $\boldsymbol{\varepsilon}$ の分散共分散行列を、 $\mathbf{G}$ と $\mathbf{R}$ とすると、 $\mathbf{y}$ の分散共分散行列は以下によって示される。

$$\mathbf{V}(\mathbf{y}) = \mathbf{Z}\mathbf{G}\mathbf{Z}^T + \mathbf{R} \quad (4)$$

制限付き最尤法を用いてデータ解析した結果、充放電劣化と待機劣化の交互作用が高度に有意な結果となった。また、赤池の情報量基準を用いたモデルの比較では、LiB の個体間差に関するランダム効果の導入はよりよい予測を与え、個体間差を考慮に入れることが有効であることを示す結果が得られた。また、モデルの観測値に対する寄与率は 99%以上となった。

固定効果の挙動を図 7 に示す。このマップに沿って、“使われ方”に変化があった際の劣化挙動を予測することが可能となる。累積放電容量に対して待機時間経過の劣化に対する寄与が小さいことが示唆されることから、運用変更に関する指針を得ることも可能である。今後、個体間差に関する研究を進めることにより、より高度な電池の制御が可能となろう。

本研究において確立した、実際の運用と個体間差を考慮した劣化予測モデルは、電池資産の長期的な運用に対して精緻な予測を与えるものである。

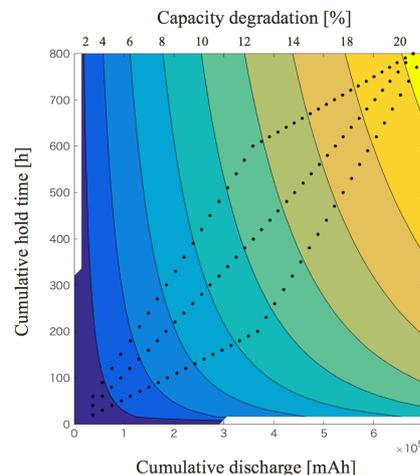


図 7 固定効果による劣化量マップ。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 7 件)

- ① S. Yokogawa, Two-step probability plot for parameter estimation of lifetime distribution affected by defect clustering in time-dependent dielectric breakdown, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有、採択済み
- ② 山崎 雄大、横川慎二、鈴木和幸、トラブル予測表を用いた故障モード予測方法と信頼性・安全性の作りこみ評価指標の提案、日本信頼性学会誌、査読有、Vol. 38, No. 4, 2016, pp. 271-283
- ③ S. Yokogawa, A simulation study for lifetime distribution of time-dependent dielectric breakdown in middle-of-line affected by global and local space variations, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有、Vol. 55, 2016, pp. 06JF02-1-6, DOI: <http://doi.org/10.7567/JJAP.55.06JF02>
- ④ S. Yokogawa, Statistical characteristics of lifetime distribution based on the defect clustering for time-dependent dielectric breakdown in middle- and back-end-of-line, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有、Vol. 54, 2015, pp. 05EC02-1-10, DOI: <http://dx.doi.org/10.7567/JJAP.54.05EC02>

[学会発表] (計 26 件)

- ① S. Yokogawa, Impacts of Censoring on Lifetime Analysis by 2-step Probability Plot in Defect Clustered TDDB, IEEE International Reliability Physics Symposium, 2017. 4. 4, Monterey (USA)
- ② 横川慎二、半導体集積回路配線の信頼性課題と寿命予測、第 64 回応用物理学会春季学術講演会、2017. 3. 15、パシフィコ横浜 (神奈川・横浜)
- ③ 横川慎二、信頼性の寿命分布に関する最近の動向-ばらつきとクラスタリング-、第 26 回 RCJ 電子デバイスの信頼性シンポジウム、2016. 11. 30、大田区産業プラザ (東京・大田区)
- ④ S. Yokogawa, A simple method of parameter estimating for time-dependent clustering model in MOL/BEOL TDDB lifetime, Advanced Metallization Conference 2016: 26th Asian Session, 2016. 10. 20, 東京大学 (東京・文京区)
- ⑤ 横川慎二、長野祐児、リチウムイオン二

次電池の劣化における充放電サイクルと待機時間の影響、第 24 回日本信頼性学会春季信頼性シンポジウム、2016. 5. 23、日科技連ビル (東京・杉並区)

- ⑥ 長野祐児、横川慎二、リチウムイオン二次電池の製品事故におけるトップ事象モードに着目した未然防止に関する一考察、第 28 回日本信頼性学会秋季信頼性シンポジウム、2015. 12. 15、小田急第一生命ビル (東京・新宿区)
- ⑦ H. Ichikawa, A. Ahmed, H. Hanafusa, S. Yokogawa, Y. Kawakita, K. Sawada, H. Mikami, N. Yoshikawa, Virtual Grid for Renewable Energy Society, IEEE ISGT Asia, 2015. 11. 4, Bangkok (Thailand)
- ⑧ S. Yokogawa, A simulation study of impacts of global and local space variations on lifetime distribution in MOL/BEOL TDDB, Advanced Metallization Conference 2015: 25th Asian Session, 2015. 9. 19, Seoul (Korea)
- ⑨ 横川慎二、リチウムイオン二次電池の再利用における信頼性の課題、日本品質管理学会第 107 回研究発表会、2015. 5. 30、日科技連ビル (東京・杉並区)
- ⑩ 横川慎二、リチウムイオン二次電池の充放電による容量劣化の予測に関する一考察、2014 年度日本信頼性学会秋季シンポジウム、2014. 11. 19、日科技連ビル (東京・杉並区)
- ⑪ S. Yokogawa, An analysis of statistical characteristics of lifetime distribution based on the defect clustering for MOL/BEOL TDDB, Advanced Metallization Conference 2014: 24th Asian Session, 2014. 10. 23, 東京大学 (東京・文京区)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称：蓄電池管理システム、蓄電池情報サーバ、充放電制御装置及び蓄電池  
発明者：市川晴久、川喜田祐介、澤田賢治、横川慎二  
権利者：同上  
種類：特許  
番号：特願 2015-150389、特開 2017-034781  
出願年月日：2015 年 7 月 30 日  
国内外の別：国内

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

横川 慎二 (Yokogawa, Shinji)  
電気通信大学・i-パワーエネルギー・システム研究センター・准教授  
研究者番号：40718532