

令和元年9月4日現在

機関番号：33302

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2014～2018

課題番号：26289080

研究課題名（和文）リチウムイオン電池の過渡応答解析の研究；高周波ノイズの安全性への影響を解明

研究課題名（英文）Research on transient response analysis of lithium ion battery; Elucidating the influence of high frequency noise on safety

研究代表者

漆畑 広明 (Urushibata, Hiroaki)

金沢工業大学・工学部・教授

研究者番号：40723367

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 12,800,000円

研究成果の概要（和文）：化学反応器である電池が、電源システムから発生するノイズ、リップル電流等の外乱により受ける影響を解析する基礎的研究に注目した。そこで電極を物理モデルで表現し入力信号に対する応答を解析するため、電気工学の回路理論と電気化学反応速度論を連成解析した新たな電極解析モデルを駆使し、革新的な電極反応速度解析アルゴリズムの構築した。その結果、多孔質電極を非定常等価回路モデルで表現する新しい解析手法を開発し、多孔質電極内部の電圧、電流分布の解析技術を構築した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

社会的にリチウムイオン電池は幅広い用途で使われる状況下にある。このため従来の定常状態での特性評価のみでは、技術者が電池を使うために制御・システム設計する上で不十分であり、過渡的な特性解析技術を電気工学技術者の視点から構築する必要がある。そこで学術的に電気工学的回路理論と電気化学反応速度論を融合した新たな電極反応解析技術を構築した。これにより電池の電氣的振る舞いを回路シミュレータ等の電気工学的ツールを活用し解析する道を開いた。

研究成果の概要（英文）：We focused on the basic research to analyze the influence of the battery, which is a chemical reactor, from the disturbances such as noise and ripple current generated from the power supply system. Therefore, in order to express the electrode by a physical model and analyze the response to the input signal, an innovative electrode reaction rate analysis algorithm is developed by making full use of a new electrode analysis model combining the circuit theory of electrical engineering and the electrochemical reaction kinetics. As a result, we developed a new analysis method to express porous electrode characteristics with non-stationary equivalent circuit model and succeeded in analyzing voltage and current distribution inside porous electrode.

研究分野：電気化学

キーワード：リチウムイオン電池 過渡応答 多孔質電極 パルス信号 インダクタンス

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

リチウムイオン電池は携帯機器から電気自動車、スマートグリッド等のエネルギーマネジメント用の電力貯蔵設備として役割が拡大し、電力、交通、産業、民生の幅広い分野に展開している。電池開発は、大学では材料研究が中心で、電池の利用法に関しては企業がノウハウとして蓄積してきた。しかし、リチウムイオン電池の利用拡大に伴い、多様な製品システムに対応し電池を制御するための研究の重要性が深まると考えている。すなわち蓄電システム技術者の基盤技術である電気工学の視点に立ちつつ電気化学理論をベースに電池の物理化学挙動を捉え、電池を安全、効率的に使いこなす基盤技術の構築を提案した。このためにはシステム制御と連動した電池反応速度解析の新たなアルゴリズムを構築する必要がある。

そこで本研究では化学反応器である電池が、システムに必須な電力変換器から発生するノイズ、リップル電流等の外乱により受ける影響を解析する基礎的研究に注目した。この解析には変動信号による電極の過渡応答を解析するための単極セル構成と実験系の考案、さらに電流・電圧のパルスの信号による電極過渡応答の解析法を構築する必要がある。しかしリチウムイオン電池のパルス応答解析、ノイズ等の外乱による安全への影響の研究例は少ない。例えばリップル電流などを想定し交流電流を印加し電池の発熱やインピーダンスを測定した例[1]はあるが、パルスの信号による多孔質電極細孔内の電流・電圧分布を解析した例は見いだせない。

パルス応答解析のためには、電極を物理モデルで表現し入力信号に対する応答を解析する必要がある。しかし、電極は多孔質構造を有し細孔構造を考慮した過渡応答解析は困難を伴う。特に過渡応答過程では電気二重層の充電電流と電気化学反応電流が並行して流れる。これを分離した解析法は従来の電極モデルでは不可能である。このために本研究では電気工学の回路理論と電気化学反応速度論を連成解析した新たな電極解析モデルを駆使し、革新的な電極反応速度解析アルゴリズムの構築を目指した。

2. 研究の目的

化学反応器である電池が、回路から発生するノイズ等の外乱で受ける損傷を学術的に解析する要素研究を実施する。多孔質電極に高周波信号印加時の電極細孔内の電流・電圧分布を解析し、高周波動作環境下で電極に如何なる負荷が掛かるか、電流集中による電極劣化の可能性を推定する手法を構築する。そこで以下3課題を解決する必要がある。

(1) 過渡応答試験の実験系構築

ノイズ等の高周波信号を模擬したステップ信号を電極に印加し過渡応答データを取得するための実験方法(試験セル構造の考案、過渡応答測定系の構築)の確立

(2) 多孔質電極過渡応答解析理論の構築

高周波信号下において多孔質電極細孔の表面に形成される電気二重層充電電流と電極反応によるファラデー電流を分離する解析理論の構築

(3) 実電池過渡応答解析手法の構築

上記理論を実電池に適用するため18650形状の市販実電池の電池形状を考慮した電池等価回路モデルを構築する。

3. 研究の方法

平成26年度~30年度の研究期間内に、下記(1)~(3)について研究を行った。

(1) 過渡応答試験の実験系構築

リチウムイオン電池の実験は定常状態の研究が中心で、過渡応答実験法についてはほとんど参考例がない。通常のセル構成では電極面積が大きすぎ過渡応答試験時に大きな二重層充電電流が流れ正確な測定ができない。事前の検討では電極面積を少なくとも2mm以下の3極セル構成が必要であり、過渡応答試験、基本電極性能(充放電試験、インピーダンス測定)が測定できるセル構造を考案する。

(2) 多孔質電極過渡応答解析理論の構築

過渡応答解析は通常の平坦電極でも困難な課題であり、多孔質電極での解析はさらに複雑と思われる。本研究では電気工学の回路解析技術を応用して多孔質電極を等価回路で表現し細孔内の電流・電圧分布を推定するアルゴリズムを考案することを提案した。そこで第一に回路を構成する電気二重層容量、電荷移動抵抗、細孔内イオン電導抵抗等の物理定数を推算する技術の構築が重要である。第二に、電気二重層充電電圧が時間と共に変化し電荷移動抵抗は時間の関数となる。これを決定するため回路シミュレータによる多孔質電極等価回路の電流・電圧推算と電気化学反応の反応速度解析を連成させるアルゴリズムを構築する。さらに電荷移動抵抗計算と反応種濃度変化を決定する拡散方程式解析を回路シミュレータ上で連成させる。これにより電極細孔内の電流密度分布と反応種濃度変化をリアルタイムに推定することができる。

(3) 実電池過渡応答解析手法の構築

実電池は一般に円筒形状で過渡応答解析のためにインダクタンスを考慮した等価回路モデルを考案する。

4. 研究成果

(1) 過渡応答試験の実験系構築

三極セル構造の検討;三極セルはFig. 1に示すように市販の電極セルを改造し作用極

2mm、対極金属リチウム 15mmを用いた。参照極金属リチウム 2mmを作用極に接近させセルを組んだ。

測定環境；測定はFig.2に示すようにポテンシostat (BioLogicSP300) を用い過渡応答波形はオシロスコープを用い観察した。セルの組み立て及び電気化学測定は脱酸素アルゴン雰囲気下で露点-70 °以下のグローブボックス内で行った。

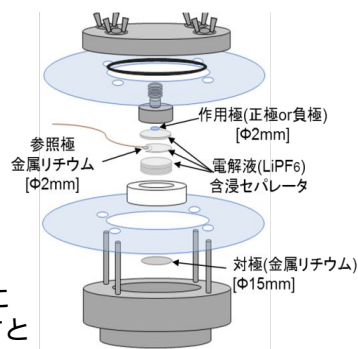


Fig.1 三極セルの構成

(2) 多孔質電極過渡応答解析理論の構築

多孔質電極の等価回路モデル；電極はFig.3の様に多孔質構造であり、n個の細孔でモデル化できる。各細孔は電気回路的には並列接続となる。Fig.3で正・負極の単一細孔を等価回路で示すとFig.4, Fig.5となる。従来から多孔質電極の解析では伝送線回路等が使われるが、本研究の重要な点として以下の二点があげられる。第一は電極の分極特性を再現するために、電荷移動抵抗 R_{ct} を電気二重層容 C_{dl} にかかる電圧とリチウムイオン濃度に連動する可変抵抗とした点である。これにより等価回路解析による電流・電圧推算値を拡散を考慮した電極反応速度解析に連成させることができる。この解析は電気化学と電気工学を融合した新たなアルゴリズムで本研究の根幹をなす部分である。第二は負極等価回路モデルにSEIを考慮した点である。負極の場合、活物質表面にSEI皮膜が形成され、被膜の電極反応への影響を反応速度として初めて記述できたことになる。また、細孔を深さ方向に100ユニットに分割することにより、細孔内の電流・電圧分布を解析可能とした。

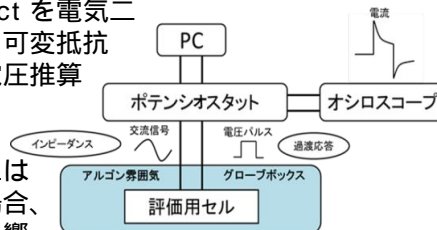


Fig.2 電池性能測定

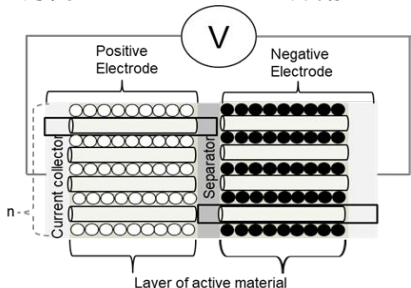


Fig.3 多孔質電極構造モデル

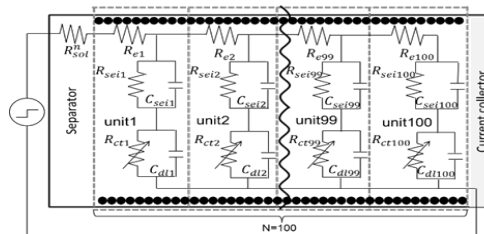


Fig.4 正極等価回路モデル

$$R_{sol} = nR_{sol}^m \cdot \cdot (1) \quad R_{eN} = \frac{nR_e^m}{N} \cdot \cdot (2)$$

$$C_{dlN} = \frac{C_{dl}^m}{nN} \cdot \cdot (3) \quad R_{ct} = nNR_{ct}^m \cdot \cdot (4)$$

$$C_{seiN} = \frac{C_{sei}^m}{nN} \cdot \cdot (5) \quad R_{seiN} = nNR_{sei}^m \cdot \cdot (6)$$

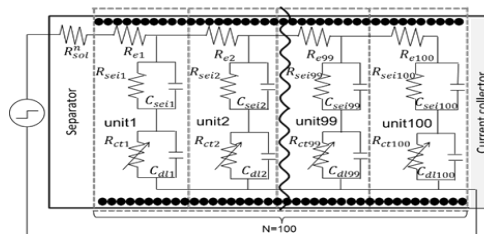


Fig.5 負極等価回路モデル

m：測定値

R_{so} :セパレータ層の溶液抵抗 C_{dl} :電気二重層容量 R_e :細孔内のイオン伝導抵抗
 R_{ct} :電荷移動抵抗 C_{sei} :SEIの空間電荷容量 R_{sei} :SEI中のLi⁺伝導抵抗 N:分割数(=100)

上記の推定したパラメータは電極全体の値であり、(1)~(6)式により細孔数nと分割数N(=100)で単一ユニットへ分配した。上式で添え字mは実測値であることを示している。これらのパラメータは多孔質電極のインピーダンス解析法[3]及び過渡応答波形解析により決定したが、詳細は別途報告する。細孔数nはポロシメトリーによる細孔半径に屈曲度を考慮し細孔体積と気孔度の比から決定した。正極のパラメータの例をTable 1に示す

伝送線等価回路と電気化学反応モデル；

前節の多孔質電極の等価回路モデルを活用し、本研究提案の最も困難な課題であった二重層充電電流と反応電流を分離することが可能になる。Fig.4,5の等価回路

セパレータ層の溶液抵抗	R_{sol}^p	$6.54 \times 10^6 [\Omega/\text{pore}]$
細孔内のイオン伝導抵抗	R_{eN}	$4.58 \times 10^7 [\Omega/\text{unit}]$
電気二重層容量	C_{dlN}	$9.35 \times 10^{-14} [F/\text{unit}]$
電荷移動抵抗	R_{ctN}	$8.72 \times 10^{11} [\Omega/\text{unit}]$

Table1 正極の等価回路パラメータ

モデルは、電荷移動抵抗を電気化学反応の進展に伴い時間と共に変化する可変抵抗として設定している。電流・電圧変化を受けて拡散方程式とバトラーフォルム式を連成し新たな電荷移動抵抗を求める。この逐次計算により電圧パルスがリチウムイオン電池多孔質電極に印加された場合の細孔内電流・電圧分布の時間変化を推算可能になる。この考えに基づき Fig.7に負極の計算アルゴリズム示した。Fig.5に示したように負極は細孔内を100分割した各分割ユニットに、電極表面に形成されたSEI被膜と電気二重層/電荷移動抵抗に対応した2つのRCユニットが配置され

ている。細孔内の 100 等分された各位置における反応抵抗に流れる電流 (I_{Rct}) や電気二重層充電電圧 (V_{cdl}) を MATLAB/Simulink を用いて回路計算により決定する。これらの回路計算値を基に Li 流束 (j_{Li}) をバトラー・ボルマー式から推算し、更に j_{Li} を境界条件とし拡散方程式による電極中の Li 濃度 ($[Li]$) 決定等の電気化学理論計算を Simulink で解く。すなわち同一シミュレータ上で回路計算と電気化学理論計算を連成して行う新たな解析方法を採用した。負極の場合は SEI 皮膜を考慮しているため、 V_{cdl} に SEI 皮膜での電圧降下 (V_{sei}) を考慮している。これにより SEI 皮膜により充電状態が変動する挙動を初めて表現した。

MATLAB/Simulink による過渡応答解析；負極を例に実測と同様のステップ電圧 (0.5V) をシミュレーション回路に印加した際の電流応答解析結果を Fig.8 に示す。実測とシミュレーション波形は良好に一致している。正極も同様の結果がえられ、Fig.4, Fig.5 の等価回路を用いた電気化学反応モデルは過渡応答特性を精度よく再現できることが確認できた。Fig.9 にカーボン負極/電解液界面のリチウムイオン濃度分布を示す。本計算結果は細孔内を 100 分割した Fig.5 等価回路で電極がセパレータに接する電極最表面の濃度分布計算結果である。細孔内部も同様の解析が可能である。今回の試験は 0.5V パルス印加後 50 ms 時点のため電荷量が少なく濃度変化の絶対値は小さいが、相対的に電極側 (固体) 表面濃度変化が大きく見える。

電流・電圧分布解析；本モデルの過渡応答解析の基本的動作検証結果を基に細孔内の電流・電圧分布の解析を行う。Fig.4, Fig.5 に示す正極、負極の RC ユニット 1 の電圧波形を Fig.10 に示す。負極では、電圧印加直後である $t=0$ 付近で表面被膜の C_{sei} に大きく電圧が分配され、電気二重層 C_{dl} にかかる電圧が小さくなっている。そのため、 C_{dl} の充電に時間がかかり、正極と比べて C_{dl} の電圧が緩やかに増加することがわかる。Fig.11、Fig.12 に正・負極の反応抵抗 R_{ct} に流れる反応電流の分布を示す。横軸は細孔内を 100 分割した RC ユニットの番号で 1 はセパレータ側 100 は集電箔である。縦軸は各ユニットに流れる電流値を示す。Fig.11 の正極の場合、充電初期では細孔表面 (unit1) に電流が集中し細孔内部の電流は小さい。従ってユニット間での反応電流の差異が大きいが、時間経過で細孔表面から細孔内部へ電流が徐々に進展するため、差異は小さくなる。負極は Fig.10 に示す様に充電初期に SEI の空間電荷容量 C_{sei} が充電され C_{dl} の電圧が上がらない。そのため、細孔入口側で急激な電圧上昇による電流集中がなく、ユニット間で

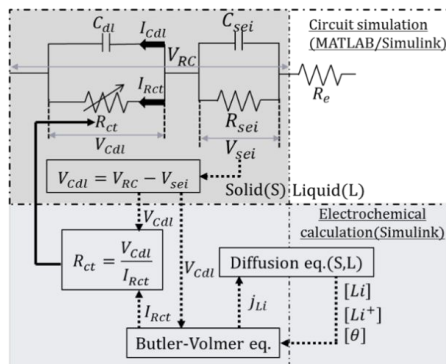


Fig.7 可変電荷移動抵抗計算アルゴリズム

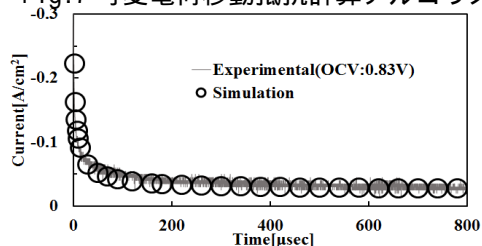


Fig.8 負極過渡応答波形の実測比較

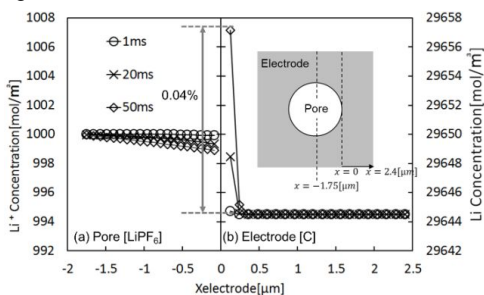


Fig.9 負極表面の Li イオン濃度プロファイル

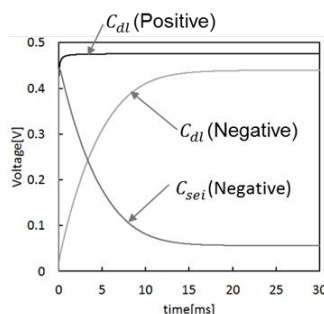


Fig.10 RC ユニット 1 の電圧変化

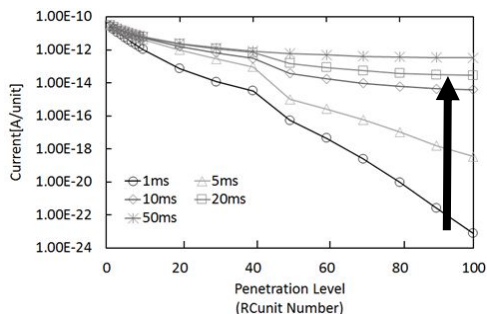


Fig.11 正極細孔内の電流分布

の反応電流の差異は正極に比べ小さく、細孔全体で一様に反応電流が増加する様子が観察できる。

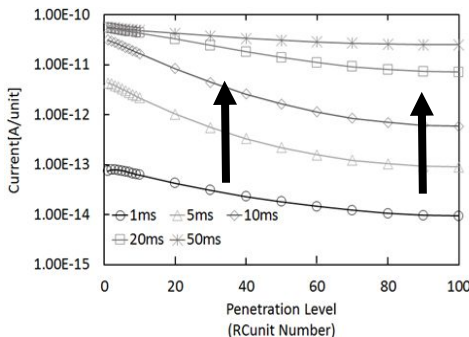


Fig.12 負極細孔内の電流分布

(3) 実電池過渡応答解析手法の構築

巻回構造によるインダクタンスを考慮し円筒電池の等価回路モデルを開発、構造的なインダクタンスの影響を考察する。電流分布解析を実施、タブ配置依存性を解析する。

巻回構造電池の等価回路モデル；Fig. 13 に 18650 電池の巻回構造を同心円状多重ループにモデル化し、インダクタンスを考慮した等価回路図を示す。図はモデル化した電池（21 ループ）の一部を拡大した断面図である。集電箔 1 ループに、インダクタンスと抵抗を各 1 つ配置、ループ面積に相当する電池反応 Z が正負極間にある。正極から流入した電流が正極箔のインダクタンスと抵抗を通過後、電池反応 Z が起きる。よって、Fig. 14 に示す様に電気的にはラダー状の回路構成となる。電池の中心を 1 ループ目とし、最外円を 21 ループ目とした。Fig. 14 中の L_p と R_p が連続する箇所は正極集電箔で、インダクタンスと抵抗が分布する。それと並行に負極集電箔は L_n と R_n が同様に分布する。正負極間に電池反応 Z が配置される。実電池の構造を参照し、正極タブ (P-tab) は、14 ループ目に 1 つ配し負極タブ (N-tab) は負極集電箔の両端に 1 つずつ配置した。等価回路モデルの各回路定数は、インピーダンス測定により決定した。インダクタンスについては、金属箔の実測値をベースにモデル化した。この等価回路モデルの正極タブに 0.1V ステップ電圧信号を印加し電流応答シミュレーションを実施した。

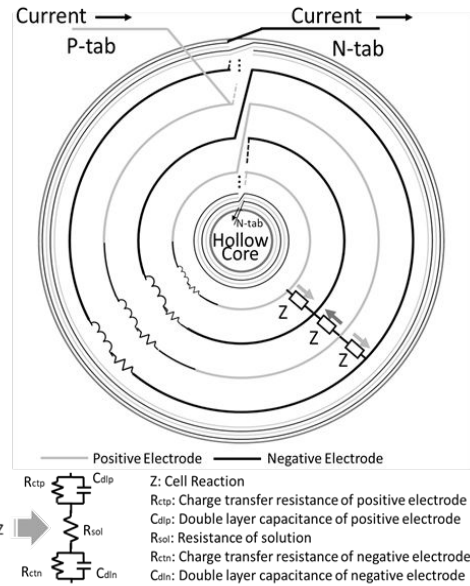


Fig. 13 円筒型電池のモデル

等価回路モデルによる過渡応答試験；Fig. 15 にループ間ごとに過渡応答時の電流密度のピーク値及び電圧印加後の時間をまとめた。ループ間ごとに電流密度のピーク値及びその時間が異なる。正負極のタブ周辺で電流密度が高く反応が集中し、特に負極タブ周辺において著しい。また、その時間も正負極のタブ周辺で早く応答し、タブ周辺の相対的に大きな負荷を示

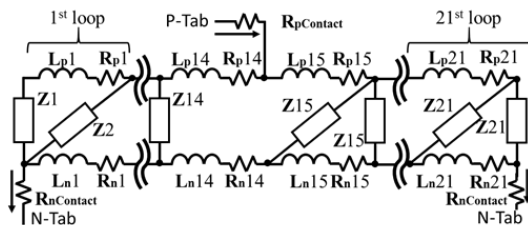


Fig. 14 円筒型電池の等価回路モデル

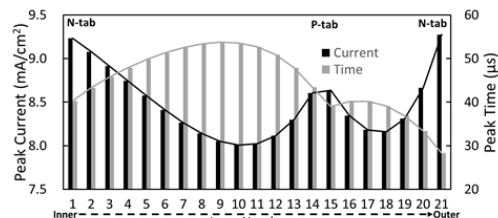


Fig. 15 電流ピーク値と時間

している。電流ピーク値及び時間はポジションにより変化するが、インダクタンス考慮なしの場合には、全ての箇所電圧立ち上がりと同時に電流はピークに達した。このような時間差の発生は集電箔のインダクタンスによる逆起電力の影響である。このように実電池の場合、電池構造によるインダクタンスを考慮したモデルと先述した電極細孔の伝送線等価回路組み合わせた電池等価回路モデルの構築が必要になると考えられる。

(4) まとめ

本研究の最大の目標は様々な用途で電池が使われる中、従来の様な定常的な特性評価では電池制御・システム設計への知見は不十分で、過渡的な特性解析技術を電気工学的視点も合わせ構築する事であった。そこで電気工学的回路理論と電気化学反応速度論を連成した新たな電極反応解析技術の構築を目指した。

電池反応の場となる多孔質電極の電極細孔内で起きる現象についてよく知られた二つの重要な知見がある。第一に H. Keiser らが 1976 年に発表している多孔質電極を伝送線回路で模擬する考え方 [2] であり、現在多くの研究者に受け入れられている。第二は電気化学の教科書にもある電荷移動抵抗は電気二重層容量と並列接続の等価回路 (Randles 型等価回路) で示される事である。この原則を電気工学的に捉え多孔質電極等価回路の電流電圧分布を回路理論により解析した。この回路計算値は電流・電圧収支が成立するため、電気化学反応の視点からは物質収支が成立し拡散方程式に電流値として連成適用できると考えた。すなわち電気工学的アプローチである回路シミュレータで瞬時に物質収支を踏まえた細孔内電流電圧分布が計算できたことになる。さらに電気化学的視点では、回路計算で決定した電圧は電気二重層の充電電圧であり電流は

並列に接続する電荷移動抵抗に流れる反応電流である。この電流・電圧の変化にをバトラーフォルム式・拡散方程式と連成し、可変抵抗として電荷移動抵抗が逐次更新される。これにより電流電圧の過渡応答特性を推算するアルゴリズムを初めて構築した。

この結果多孔質電極である正極・負極の細孔内電流分布の解析を行い、正極では過渡応答時に電流が細孔入口（セパレータ側）に集中する事が確認できた。また負極ではSEI被膜の充電が電気二重層の充電に先行するため電流集中が緩和される可能性があることが示唆され解析アルゴリズムの有効性を確認し大きな目標を達成した。

加えて実電池の過渡応答の検討も進め、インピーダンス波形の高周波の誘導性領域で、インピーダンスの実部が周波数依存性を持つ現象を再現できる円筒型電池の等価回路モデルを構築した。将来的には実電池の等価回路モデルと前述の電極細孔の伝送線等価回路を組み合わせる事で電池全体の電流電圧応答解析に展開できると考えられる。

参考文献

- [1]三田祐一 他、電力中央研究所報告 T03041 (2004)
- [2]H. Keiser. et.al Electrochim.Acta. 1976 Vol.21.p.538
- [3]板垣 昌幸: "電気化学インピーダンス法 原理・測定・解析",丸善出版, pp.155-167

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1件)

佐藤航輔, 河野昭彦, 漆畑広明, 藤田洋司, 小山正人 "回路シミュレータ上で動作するリチウムイオン電池物理モデル" 電気学会産業応用部門誌 Vol.139 No.5 (2019)

〔主な学会発表〕(計海外4件、国内21件)

Akihiko Kono, Kazuma Kira, Hiroaki Urushibata, Yoji Fujita, and Masato Koyama "Simplified Physical Model of Lithium-Ion Batteries Running on Circuit Simulator" The International Conference on Electrical Engineering 2016 (ICEE2016) (2016.7.5)

河野昭彦 吉澤純一 時任倫央 佐藤航輔 漆畑広明 藤田洋司 "回路シミュレータを応用した電池反応解析" 第58回電池討論会 (2017.11.15)

Kono Akihiko Tokito Michihisa Sato Kosuke Urushibata Hiroaki Fujita Yoji "Battery Performance Analysis Combined with Circuit Simulation and Electrochemical Calculation" 2018 ECS and SMEQ Joint International Meeting (AIMES2018) (2018.10.3)

時任倫央 漆畑広明 河野昭彦 藤田洋司 "回路シミュレータを用いたリチウムイオン電池多孔質電極(負極)の過渡応答解析" 第59回電池討論会 (2018.11.28)

大家颯馬 漆畑広明 河野昭彦 藤田洋司 "円筒型電池のインダクタンスを考慮した等価回路モデル開発および電流分布の解析" 第59回電池討論会 (2018.11.28)

6. 研究組織

(1) 研究分担者

- ・藤田 洋司 (FUJITA yoji)
金沢工業大学・工学部電気電子工学科・教授
研究者番号: 40720222
- ・河野 昭彦 (KONO akihiro)
金沢工業大学・工学部電気電子工学科・准教授
研究者番号: 40597689
- ・花岡 良一 (HANAOKA ryoichi)
金沢工業大学・工学部電気電子工学科・教授
研究者番号: 90148148
- ・金丸 保典 (KANAMARU yasunori)
金沢工業大学・数理工教育研究センター・教授
研究者番号: 00139750
- ・深見 正 (FUKAMI tadashi)
金沢工業大学・工学部電気電子工学科・教授
研究者番号: 60247434