

# LiSB 系の AC インピーダンス応答

## —2 段分布定数回路による解析関数の導出—

仁科 辰夫 (山形大学 大学院理工学研究科, nishina@yz.yamagata-u.ac.jp)  
 伊藤 智博 (山形大学 大学院理工学研究科, tomohiro@yz.yamagata-u.ac.jp)  
 立花 和宏 (山形大学 大学院理工学研究科, h9rbvq3x@yz.yamagata-u.ac.jp)

AC impedance responses of lithium ion secondary batteries:  
 Analytical solution of piggyback stacked dual transmission line model as an equivalent circuit of electrode

Tatsuo Nishina (Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, Japan)  
 Tomohiro Ito (Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, Japan)  
 Kazuhiro Tachibana (Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, Japan)

### 要約

リチウムイオン二次電池(LiSB)は電気自動車用電源として最有力であるが、その寿命評価やバッテリーマネージメントシステム(BMS)では、電池残容量や容量劣化の程度を知るために、電池の過電圧成分の分析が行われる。この目的でLiSBのACインピーダンス特性(EIS)の測定と解析が広く一般的に行われているが、実測されたインピーダンスの周波数特性を定相要素(CPE)等を用いて合わせこむことに終始し、妥当な電池モデルに基づく理論的解析を行っているものは皆無である。我々は電流遮断時における過電圧過渡応答を解析するためのモデルとして2段分布定数回路を提案し、その基礎方程式の導出、ならびに解析関数 $F_{DTML}$ の導出に成功した。また、これを実電池の過渡応答解析に適用し、正極側と負極側の2つの時定数系のみで1 mV以内の精度でフィッティングできることを明らかにした。そこで、この2段分布定数回路をモデルとしたACインピーダンス応答の解析解の導出を行い、実電池のインピーダンス応答の基本的特性について検討した。

### キーワード

リチウムイオン二次電池, 電流遮断法, ACインピーダンス法, 有限拡散, 2段分布定数回路

### 1. 序論

前報(仁科他, 2014; 2016; 2019)までにおいて我々は、リチウムイオン二次電池(LiSB)の定電流充放電時に電流遮断をかけたときの電池の過電圧応答は、単純な分布定数回路ではなく、合材電極内の活物質側の分布定数回路と電解液内の $\text{Li}^+$ 濃度変化に由来する分布定数回路が2段に重なった2段分布定数回路(図1)を採用するべきであることを提案し、その基礎方程式の導出、並びに解析関数 $F_{DTML}$ の導出に成功した。これを実電池の過渡応答解析に適用し、正極側と負極側の2つの時定数系のみで1 mV以内の精度でフィッティングできることを明らかにした。その結果からは、一般的な携帯電話用電池は正極側の時定数が大きく、これは活物質側の電子抵抗が大きいためであることがわかった。モバイルバッテリー用の高出力形電池では、電流遮断後の初期に電位停滞領域が観測されるが、これは高出力形とするために正極、負極ともに活物

質合材層を薄塗として高出力化を図った設計であることが推察できる結果を得た。すなわち、実用電池系の過渡応答解析には2段分布定数回路をモデルとすることが妥当であり、その有効性を確認することができた。

一方、LiSBの特性解析法としてACインピーダンスが電池業界では一般的に採用されているが、そのどれもがインピーダンス特性の実測値に対して定相要素(CPE)を導入して合わせこみの精度を上げることに終始し、特徴的な成分に対する解釈も定性的なものでしかなかった。

モデルに対する理論解の導出は、モデルに対応した基礎式をラプラス変換し、ラプラス空間での解析解を逆ラプラス変換して求める。これは、我々による電流遮断法の過電圧過渡応答解析ばかりでなく、ACインピーダンス法の解析でも基本的な解法は変わりがない。しかし、ACインピーダンス法では、電流遮断法による過電圧過渡応答解析に比べて、逆ラプラス変換が非常に簡単にできる。これは、ACインピーダンスは周波数をパラメータとした定常応答になるので、逆ラプラス変換時の畳み込み積分の積分領域が $t = 0$ から $t = \infty$ となり、ラプラス空間での解析解の変数 $s$ を $j\omega$ に書き換えるだけで逆ラ

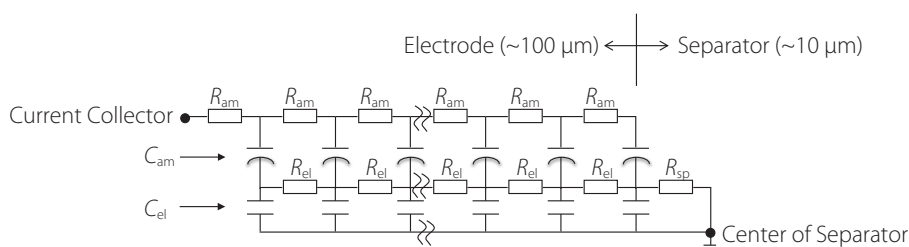


図1: リチウムイオン二次電池の過電圧応答を表現する2段分布定数形等価回路

プラス変換がたちどころに終了するからである。この利点があるため、時間軸上の過渡応答解析よりも理論解析がとて簡単になる。にもかかわらず、モデルに基づいた理論解析が皆無に等しい状況は憂うべき状態といえる。

そこで本稿では、2段分布定数回路をモデルとしたACインピーダンス応答の解析解を求め、その基本特性に関して検討した結果を報告する。

## 2. 2段分布定数回路によるACインピーダンス特性の解析解導出

基礎式は前報(仁科他, 2019)と変わらない(1)式となる。これに対して電流遮断法と異なるのは、初期条件と境界条件であり、摂動信号が交流となる。計算を簡単にするために、この交流摂動信号にはEulerの公式を用いて(4)式として表現している。

$$(R_{am} + R_{el}) C_{am} + R_{el} C_{el} = \tau_{ae}$$

$$R_{el} (C_{am} + C_{el}) = \tau_{el}$$

$$V_{am} - V_{el} = V_{ae}$$

$$\alpha = \frac{l}{l_{sp}}$$

$$\frac{\tau_{ae}}{\tau_{el}} = \frac{(R_{am} + R_{el}) C_{am} + R_{el} C_{el}}{R_{el} C_{am} + R_{el} C_{el}} = 1 + \frac{R_{am}}{R_{el}} \frac{C_{am}}{C_{am} + C_{el}} \quad (1)$$

$$\cong 1 + \frac{R_{am}}{R_{el}}$$

$$\begin{cases} \frac{\partial V_{ae}}{\partial t} = \frac{1}{\tau_{ae}} \frac{\partial^2 V_{ae}}{\partial x^2} \\ \frac{\partial V_{el}}{\partial t} = \frac{1}{\tau_{el}} \frac{\partial^2 V_{el}}{\partial x^2} \end{cases}$$

初期条件:

$$V_{am} = 0, V_{el} = 0 \quad (2)$$

集電体側( $x=0$ )での境界条件:

$$\frac{\partial V_{ae}}{\partial x} \Big|_{x=0} = I_{el} R_{el} - I_{am} R_{am}, \quad \frac{\partial V_{el}}{\partial x} \Big|_{x=0} = -I_{el} R_{el} \quad (3)$$

$$I_{am} = I_0 e^{j\omega t} \quad (4)$$

セパレータ側( $x=l$ )での境界条件:

$$\frac{\partial V_{ae}}{\partial x} \Big|_{x=l} = 0, \quad \frac{\partial V_{el}}{\partial x} \Big|_{x=l} = -\frac{V_{el}}{l_{sp}} \quad (5)$$

これらの基礎式、初期条件、境界条件のもとに、常法に従い、基礎式である(1)式をラプラス変換する。この時に初期条件が取り込まれて2階の定数係数微分方程式になるので、(3)式から(5)式の境界条件を用いてラプラス空間上での解を求め、ラプラス空間での解析解の変数 $s$ を $j\omega$ に書き換えて逆ラプラス変換することによりACインピーダンス応答を求める。導出過程の詳細は省略するが、結果は以下となる。

解析解:

$$F_{EIS} = \frac{Z}{R_{el} l} = \frac{R_{am}}{R_{el}} \frac{\coth(l\sqrt{j\omega\tau_{ae}})}{l\sqrt{j\omega\tau_{ae}}} + \frac{1}{CT} \left[ \frac{\coth(l\sqrt{j\omega\tau_{el}})}{l\sqrt{j\omega\tau_{el}}} - \frac{\coth(l\sqrt{j\omega\tau_{ae}})}{l\sqrt{j\omega\tau_{ae}}} \right] + \frac{\operatorname{cosech}(l\sqrt{j\omega\tau_{el}})}{CT [l_{sp}\sqrt{j\omega\tau_{el}} + \coth(l\sqrt{j\omega\tau_{el}})]} \quad (6)$$

$$\left[ \frac{\operatorname{cosech}(l\sqrt{j\omega\tau_{ae}})}{l\sqrt{j\omega\tau_{ae}}} - \frac{\operatorname{cosech}(l\sqrt{j\omega\tau_{el}})}{l\sqrt{j\omega\tau_{el}}} \right]$$

$$CT = \left( 1 + \frac{R_{el}}{R_{am}} \right) \frac{\tanh(l\sqrt{j\omega\tau_{ae}})}{l\sqrt{j\omega\tau_{ae}}} + \frac{R_{el}}{R_{am}} \left[ 1 - \frac{\operatorname{sech}(l\sqrt{j\omega\tau_{ae}}) \operatorname{cosech}(l\sqrt{j\omega\tau_{el}})}{l_{sp}\sqrt{j\omega\tau_{el}} \coth(l\sqrt{j\omega\tau_{el}})} \right] \quad (7)$$

$$+ \frac{R_{el} C_{el}}{R_{am} C_{am} \sqrt{\tau_{ae}}} \frac{\tanh(l\sqrt{j\omega\tau_{ae}})}{\tau_{el}} \left[ \coth(l\sqrt{j\omega\tau_{el}}) - \frac{\operatorname{cosech}^2(l\sqrt{j\omega\tau_{el}})}{l_{sp}\sqrt{j\omega\tau_{el}} + \coth(l\sqrt{j\omega\tau_{el}})} \right]$$

まさに双曲線関数のオンパレードであるが、それでもなお、逆ラプラス変換の容易さは電流遮断法の比ではない。なお、(6)式、(7)式に出てくるCTは、数式を分けて見やすくするために導入したもので、Correction Termの意味でCTと表現した。

## 3. 2段分布定数回路の解析解によるACインピーダンス特性の計算

前報(仁科他, 2019)で報告した電流遮断法による高出力型電池の解析結果、

正極側:

$$\alpha = l/l_{sp} = 5.568, l^2 \tau_{el} = 174.2 \text{ sec}, \tau_{ae}/\tau_{el} = 28.33, lR_{el} = 4.390 \text{ m}\Omega$$

負極側:

$$\alpha = l/l_{sp} = 2.467, l^2 \tau_{el} = 125.1 \text{ sec}, \tau_{ae}/\tau_{el} = 4.013, lR_{el} = 18.12 \text{ m}\Omega$$

を(6)式、(7)式に適用して計算したインピーダンス特性を図2と図3に示した。

図2は正極側のインピーダンス特性で、Nyquistプロットは1 Hzから0.01 mHzまでプロットしている。活物質側の電子抵抗が大きい正極側では、Nyquistプロットにおいて1 mHz付近で有限拡散によるNernstインピーダンスのような半円弧部分がみられるが、すぐに容量性の虚数軸への立ち上がりが見られる。虚数軸側のピーク及び実軸側の停滞領域は1 mHz付近であり、この周波数は $l^2 \tau_{el} = 174.2 \text{ s}$ に相当する周波数である。

図3は負極側のインピーダンス特性で、Nyquistプロットは1 Hzから0.079 mHzまでプロットしている。活物質側の電子抵抗が小さい負極側では、正極で見られたNyquistプロットでの半円弧成分は見られず、電気二重層キャパシタのような挙動になっている。また、正極側と同様に1 mHz付近で実軸側の停滞領域が見られるが、負極側の時定数は $l^2 \tau_{el} = 125.1 \text{ s}$

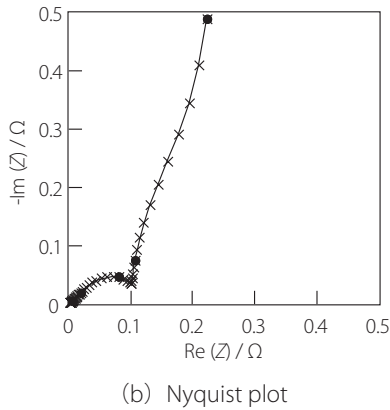
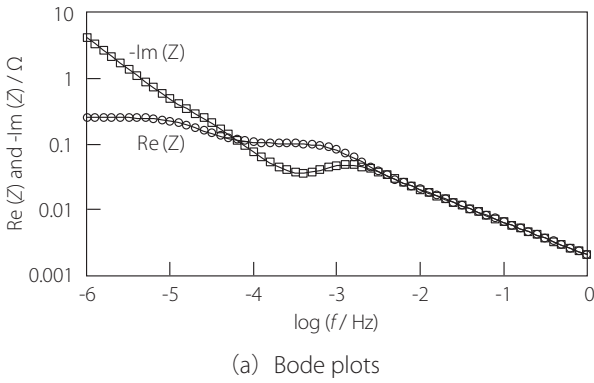


図2：2段分布定数回路の解析関数から計算した高出力型電池正極のEIS特性

であり、正極側と同様な値となっていることを考えれば、これは電解液側の時定数が1 mHz付近の特性の支配的な要因であると考えてよいだろう。

どちらの図においても、正極側・負極側共に0.1mHz以下では実軸側のインピーダンスの増加がみられ、多くの研究者が説明できなかったこの超低周波数領域の挙動が本質的なものであることが2段分布定数回路によってはじめてわかった。この時の虚数軸側はほぼ $\omega$ に反比例しており、この領域では電極の厚さ方向全体が応答していると考えてよいだろう。一方、どちらの電極も10 mHz以上の高周波側は $\sqrt{\omega}$ に反比例するのみで拡散インピーダンスの挙動となっており、半円弧にはならない。これは、比較的高い周波数領域では正極と負極

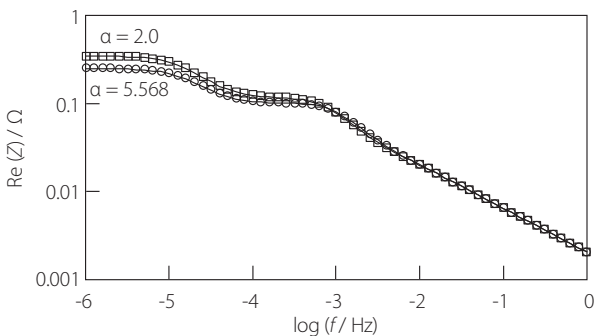


図4：2段分布定数回路の解析関数から計算した高出力型電池の正極について、 $\alpha = 1/l_{sp}$ のみを $\alpha = 5.568$ から $\alpha = 2.0$ と変更した場合のEIS特性の実部

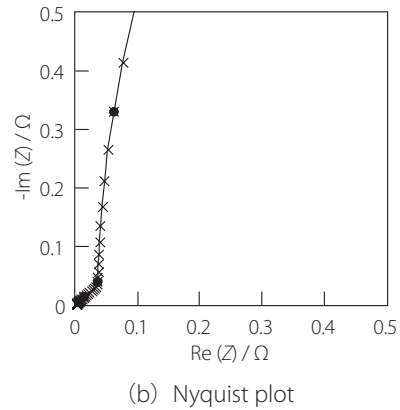
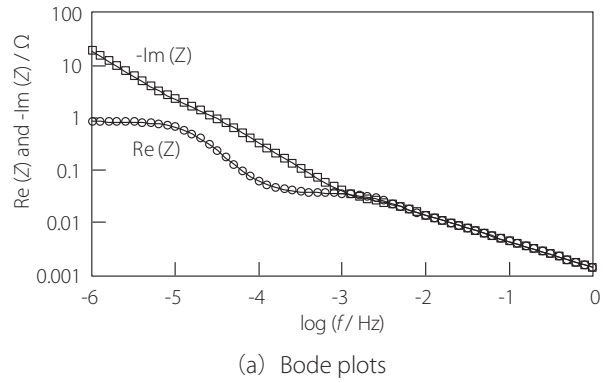
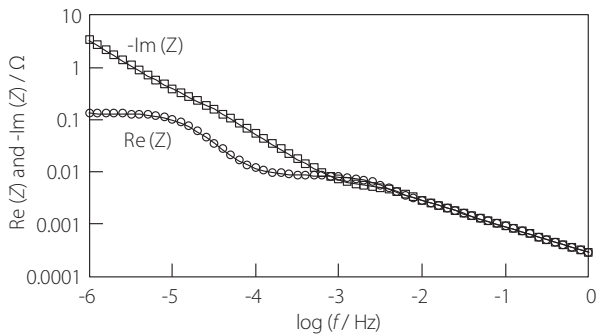


図3：2段分布定数回路の解析関数から計算した高出力型電池負極のEIS特性

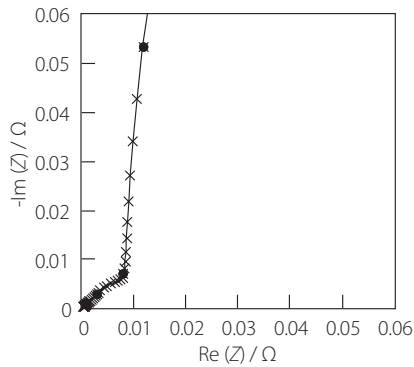
の区別がつかないことを意味しており、短時間領域に違いがみられる電流遮断法との違いが興味深い。実電池で1kHz以上の高周波側で観測される半円弧成分は電池反応には帰属できないことを示唆している。実電池において観測されるこの高周波側の半円弧成分は、正極と負極がセパレータを挟んで対向していることに由来するキャパシタンスと接触抵抗の並列接続か、あるいは捲回等の電池構造に起因するインダクタンス成分が容量的な挙動を打ち消し、見かけ上は半円弧に見えるだけということかもしれない。

さて、電池反応に帰属される1 mHz付近の特徴的な部分と、電極全体が応答していると思われる0.1 mHz以下の領域の支配的因子を探るため、正極側の応答について検討した。図4は、 $\alpha = 1/l_{sp}$ のみを $\alpha = 5.568$ から $\alpha = 2.0$ と変更し、他のパラメータを同じにした場合である。これは、セパレータ部のイオン抵抗を約2.5倍に大きくした場合に相当する。変化が明快に読み取れる実部側のみをBode線図として示した。図2と比較すると、1 mHz程度から高い周波数領域の挙動に大きな変化はなく、Nyquist plotでの半円弧状の応答が消えることもない。特徴的な変化は、0.1 mHz以下の超低周波数領域のみで実部の値が大きくなることわかった。

図5は $\tau_{ae}/\tau_{el}$ のみを $\tau_{ae}/\tau_{el} = 28.33$ から $\tau_{ae}/\tau_{el} = 4$ と変更し、他のパラメータを同じにした場合である。これは、活物質側の電子抵抗 $R_{om}$ を1/9と低減し、電解液側イオン抵抗 $R_{el}$ の3倍程度まで低抵抗化した場合、すなわち高出力型への改善を図った場合に相当する。図2と比較すると、電子抵抗が低減したことから1Hz以下の全周波数領域でインピーダンスが減少し



(a) Bode plots



(b) Nyquist plot

図5：2段分布定数回路の解析関数から計算した高出力型電池正極について、 $\tau_{ae}/\tau_{el}$ のみを $\tau_{ae}/\tau_{el} = 28.33$ から $\tau_{ae}/\tau_{el} = 4$ と変更した場合のEIS特性

ているが、Nyquist plotでは1 mHz付近の半円弧状の応答が消えて、負極と同様な薄層有限拡散型のEDLCのような応答に変化している。すなわち、以下のように分類することができる。

- 半円弧状の有限拡散型の応答が現れる容量重視型電極：活物質側の電子抵抗が電解液側のイオン抵抗よりも大きいため、反応は集電体側から進行し、周波数が低くなるとともに交流電流の浸透深さがセパレータ側に厚くなり、1 mHz付近で合材電極層の厚さに到達する。
- 薄層有限拡散型のEDLCと同様な応答が現れる高出力型電極：活物質側の電子抵抗が電解液側のイオン抵抗よりも小さいため、反応はセパレータ側から進行し、周波数が低くなるとともに交流電流の浸透深さが集電体側に厚くなり、1 mHz付近で合材電極層の厚さに到達する。

いずれにしても、電極反応の違いに関する応答は1 mHz程度以下の超低周波数領域に現れるのみであり、この領域では1サイクルに要する時間で通常の充電時間に相当するような時間になる。すなわち、データの取得に長時間を必要とすすぎるため、電池の内部情報を引き出す手法としては適さないであろう。

#### 4. 結論

2段分布定数回路をモデルとしてLiSB用電極のACインピーダンス特性を表現する解析関数の導出に成功した。これをExcelのVBAマクロ関数として定義し、電流遮断法による実電池の解

析結果を用いてEIS特性を計算したところ、以下の結論を得た。

- 10 mHz以上の高い周波数領域：  
 $\sqrt{\omega}$ に反比例するのみの拡散インピーダンス状の挙動となり、この領域に半円弧状の応答は見られない。これは、合材電極内部の交流電流信号の浸透深さが電極の厚さ方向に成長しきれないためである。また、この比較的高い周波数領域では正極と負極の区別がつかないことを意味している。
- 1 mHz付近の中間の周波数領域：  
この領域では、合材電極内部の交流電流信号の浸透深さが電極層全体にまで到達し、合材電極の活物質側電子抵抗と電解液側のイオン抵抗の大きさの関係によって以下の2つの特徴的な応答となる。
- 半円弧状の有限拡散型の応答が現れる容量重視型電極：活物質側の電子抵抗が電解液側のイオン抵抗よりも大きいため、反応は集電体側から進行し、周波数が低くなるとともに交流電流の浸透深さがセパレータ側に厚くなり、1 mHz付近で合材電極層の厚さに到達する。
- 薄層有限拡散型のEDLCと同様な応答が現れる高出力型電極：活物質側の電子抵抗が電解液側のイオン抵抗よりも小さいため、反応はセパレータ側から進行し、周波数が低くなるとともに交流電流の浸透深さが集電体側に厚くなり、1 mHz付近で合材電極層の厚さに到達する。このため、実軸側は一定の値となり、虚数軸側は容量成分全体が応答して $\omega$ に反比例してインピーダンスが大きくなっていく。
- 0.1 mHz以下の超低周波数領域：  
この領域では、合材電極内部の交流電流信号の浸透深さが十分に大きくなり、電極層全体があたかも直流に対する定常状態に近い状態の分布となる。すなわち、合材電極層全体が巨大な一つの容量として機能し始め、実部が徐々に大きくなり、0.01 mHz付近では完全な定常分布になるため、インピーダンスの実部が一定となる。このため、セパレータ側のイオン抵抗の影響はこの領域のみに現れる。

#### 謝辞

本研究の一部は文部科学省科学研究費補助金基盤研究(C)課題番号15K06681、「電流遮断法によるリチウムイオン二次電池の劣化早期診断システムの開発」の補助により実施されたものであり、関係各位に謝意を表する。

#### 引用文献

- 仁科辰夫・伊藤智博・立花和宏・川平孝雄(2014). LiSB電流遮断後の電解液の濃度変化と電位変化. 科学・技術研究, Vol. 3, No. 2, 137-144.
- 仁科辰夫・伊藤智博・立花和宏(2016). LiSB電流遮断後の過電圧緩和過程のモデル化. 科学・技術研究, Vol. 5, No. 2, 217-223.
- 仁科辰夫・伊藤智博・立花和宏(2019). LiSB電流遮断後の過電圧緩和過程—2段分布定数回路の解析関数の導出と実電池への応用—. 科学・技術研究, Vol. 8, No. 1, 53-59.

(受稿：2019年11月25日 受理：2019年12月20日)