

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—

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)

Overvoltage relaxation of lithium ion secondary batteries after current interruption: Analytical solution of piggyback stacked dual transmission line model as an equivalent circuit of electrode for commercially available batteries

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

リチウム二次電池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。リチウムイオン二次電池の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、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。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と推察するに足る解析結果が得られた。

キーワード

リチウムイオン二次電池, 電流遮断法, 過電圧緩和, 有限拡散, 2段分布定数回路

1. 緒言

前報 (仁科他, 2014; 2016) 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 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) を採用すべきあることを提案し、電解液側のイオン抵抗が活物質側の電子抵抗よりも無視できるほど小さい場合と、逆に活物質側の電子抵抗が電解液側のイオン抵抗よりも無視できるほど小さい場合、という両極端な場合について過電圧応答を表現する関数を求めた。

我々がこのような複雑な等価回路の必要性を認識したのは、高出力形のLiSBでは過渡応答初期に電位停滞領域を示すものがあり、この現象を単純な分布定数回路では説明できなかったからである。しかしながら、前報 (仁科他, 2016) においては、図1の等価回路を表現する基礎方程式を求めること

ができず、両極端な場合に対してのみの解析であった。それでも、解析解導出の技術や各段の特性に対する情報を引き出すことに成功した。

そこで、本報では、2段分布定数回路の基礎方程式を求めるという基礎から検討を進め、その解析解を求めることに成功したので、その成果を報告する。

2. 基礎方程式の導出

本稿で解析に使用するものは、図1に示したRC分布定数回路が2段に重なっている2段分布定数回路を基本とする。ここで、 R_{am} と C_{am} は活物質合材電極内部の電子抵抗と活物質の電極反応による等価容量であり、ともに単位長さあたりの値である。 R_{el} と C_{el} は電解液側のイオン抵抗と電解液のイオン濃度変化に伴う等価容量であり、ともに単位長さあたりの値である。 R_{sp} はセパレータ部分のイオン抵抗であり、厳密には電極部分とセパレータ部分を連続として接続し、偏微分方程式をセパレータ部分まで拡張して解くべきであるが、ここでは解析を簡単にするために、単に R_{sp} で終端されているとして扱った。

基礎方程式の導出は、この等価回路において、任意の微小区間における電位分布、電流分布、電荷分布を、キルヒホッフ

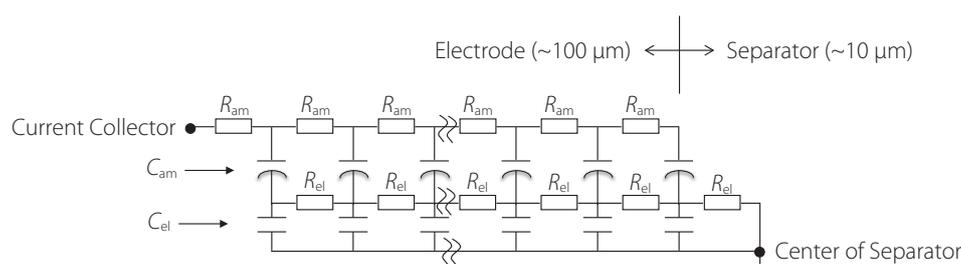


図1: リチウムイオン二次電池の過電圧応答を表現する2段分布定数形等価回路

フの法則、オームの法則、電荷バランス等を考慮することにより求める。その手法は、Fickの拡散第2方程式の導出と同様である。得られた結果は、

$$\begin{cases} \frac{\partial (V_{am} - V_{el})}{\partial t} = \frac{1}{R_{am} C_{am}} \frac{\partial^2 V_{am}}{\partial x^2} \\ \frac{\partial V_{el}}{\partial t} = \frac{1}{R_{am} C_{el}} \frac{\partial^2 V_{am}}{\partial x^2} + \frac{1}{R_{el} C_{el}} \frac{\partial^2 V_{el}}{\partial x^2} \end{cases} \quad (1)$$

である。(1)式の連立偏微分方程式は、著者、及び著者の同僚である山形大学工学部電気電子工学科の奥山澄雄准教授、数値処理システムのMAPLEが同じ答えを出しているの間違いはないだろう。しかしながら、このままでは上段と下段の式にそれぞれ V_{am} と V_{el} が入り組んでいるために解析的に解くのは難しく、数値計算による収束過程が必要で煩雑になり、かつ長時間を要する。

しかしながら、前報(仁科他, 2016)でも議論したように、電池というものは活物質側の擬似容量が非常に大きいデバイスであり、 $C_{am} \gg C_{el}$ であるから $C_{el} / (C_{am} + C_{el}) \cong 0$ が成立する。この条件を使って(1)式を整理すると(2)式が得られる。

$$\begin{cases} \frac{\partial (V_{am} - V_{el})}{\partial t} = \frac{1}{(R_{am} + R_{el}) C_{am} + R_{el} C_{el}} \frac{\partial^2 (V_{am} - V_{el})}{\partial x^2} \\ \frac{\partial V_{el}}{\partial t} = \frac{1}{R_{el} (C_{am} + C_{el})} \frac{\partial^2 V_{el}}{\partial x^2} \end{cases} \quad (2)$$

この式では、上段は活物質側と電解液側との電位差、下段は電解液側の電位となっており、その連立偏微分方程式となっているが、通常のFickの拡散第2方程式と変わりはないので解析的に解くことができる。解析解の導出にあたってコピーミス等を防止するため、

$$\begin{aligned} (R_{am} + R_{el}) C_{am} + R_{el} C_{el} &= \tau_{ae} \\ R_{el} (C_{am} + C_{el}) &= \tau_{el} \\ V_{am} - V_{el} &= V_{ae} \end{aligned}$$

と置き換えて整理すると(3)式が得られる。

$$\begin{cases} \frac{\partial V_{ae}}{\partial t} = \frac{1}{\tau_{ae}} \frac{\partial^2 V_{ae}}{\partial x^2} \\ \frac{\partial V_{el}}{\partial t} = \frac{1}{\tau_{el}} \frac{\partial^2 V_{el}}{\partial x^2} \end{cases} \quad (3)$$

連立偏微分方程式ながら、 $C_{el} / (C_{am} + C_{el}) \cong 0$ の仮定を入れただけで単純なFickの拡散第2方程式の連立方程式となり、素性はそれほど悪くはないと推測でき、適切な初期条件と境界条件を設定すれば、内部情報を引き出す解が得られるものと期待できる。これは電流遮断時の過電圧過渡応答だけでなく、ACインピーダンス法におけるEIS応答を求めるための基礎式として成立するものである。

3. 電流遮断時の過渡応答

3.1 解析関数の導出

さて、(3)式から電流遮断時の過渡応答の解析関数を導出することになるが、これには前報(仁科他, 2016)において議論した初期条件と境界条件をそのまま流用する。

初期条件:

$$V_{el} = \frac{\rho R_{el} l}{2} \left(1 - \frac{x^2}{l^2}\right) + \rho R_{el} l_{sp} \quad (4)$$

$$V_{am} = \frac{\rho t}{C_{am} l} + \frac{\rho R_{am} l}{2} \left[\frac{(x-l)^2}{l^2} - \frac{1}{3}\right] + \frac{2\rho R_{el} l}{3} \left(\frac{1}{\sqrt{3}} - \frac{1}{3}\right) + \rho R_{el} l_{sp} \quad (5)$$

$$V_{ae} = \frac{\rho t}{C_{am} l} + \frac{\rho l}{2} \left[(R_{am} + R_{el}) \frac{x^2}{l^2} - 2R_{am} \frac{x}{l} + \frac{2R_{am} - R_{el}}{3} \right] \quad (6)$$

集電体側($x=0$)での境界条件:

$$\left. \frac{\partial V_{ae}}{\partial x} \right|_{x=0} = 0, \quad \left. \frac{\partial V_{el}}{\partial x} \right|_{x=0} = 0$$

セパレータ側($x=l$)での境界条件:

$$\left. \frac{\partial V_{ae}}{\partial x} \right|_{x=l} = - \left. \frac{\partial V_{el}}{\partial x} \right|_{x=l} = \frac{V_{el}}{l_{sp}}$$

(6)式は $V_{am} - V_{el} = V_{ae}$ であるから、(4)式と(5)式の差を取って求めた。導出の手順は以下のように、常法そのものである。

- $\partial f / \partial t$ をラプラス変換し、整理する。この時に初期条件が取り込まれる。
- 整理された式は x を変数とする定数係数の2階線形微分方程式になるので、記号的解法等を用いて一般解を求める。この時に未定係数が2個出る。
- $x=0$ と $x=l$ の境界条件を用いて未定係数を決定する。
- 外部に観察される物理量は $x=0$ での $V_{am} = V_{ae} + V_{el}$ なので、 $V_{am}(x=0)$ に対応するラプラス空間での関数を求め、逆ラプラス変換する。

過渡応答を求める際に面倒なのは、定数係数2階線形微分方程式の解が一般的に双曲線関数になるため、その逆ラプラス変換をどのように実現するか困ってしまう点にある。これに関しては双曲線関数の部分分数展開級数(森口他, 1957)を活用することで実現する。実空間に戻した際に級数で解を得ることになり、お世辞にも美しいとは言えないが、解が全くないよりはマシである。この辺りの式変形等の取り扱い例は著者の前報(仁科他, 2016)を参照してほしい。

$$\tanh y = 2y \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{y^2 + \frac{\pi^2}{4}(2n-1)^2} \quad (7)$$

$$\coth y = \frac{1}{y} + 2y \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{y^2 + (n\pi)^2} \quad (8)$$

$$\operatorname{sech} y = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{y^2 + \left[(2n+1)\frac{\pi}{2}\right]^2} \quad (9)$$

$$\operatorname{cosech} y = \frac{1}{y} + 2y \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{y^2 + (n\pi)^2} \quad (10)$$

$$\sec \frac{\pi y}{2} = \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n (2n-1)}{y^2 - (2n-1)^2} \quad (11)$$

結果はかなり複雑になるが、こうして求めた過電圧の過渡応答を以下に示す。

$$\begin{aligned} V_{el} = & \rho R_{el} l \frac{16}{\pi^3} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)^3} \exp\left[-(2n+1)^2 \frac{\pi^2 t}{4\rho^2 \tau_{el}}\right] \\ & + \frac{\rho R_{el} l}{\alpha} \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} \exp\left[-(2n+1)^2 \frac{\pi^2 t}{4\rho^2 \tau_{el}}\right] \\ & + \frac{\rho R_{el} l}{\alpha} \operatorname{sech}(\sqrt{\alpha} t) \exp\left(-\frac{at}{\rho^2 \tau_{el}}\right) \\ & - \frac{\rho R_{el} l}{\alpha} \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n (2n+1)}{(2n+1)^2 - \frac{4\alpha}{\pi^2}} \exp\left[-(2n+1)^2 \frac{\pi^2 t}{4\rho^2 \tau_{el}}\right] \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} V_{ae} = & \rho R_{am} l \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-n^2 \frac{\pi^2 t}{\rho^2 \tau_{ae}}\right) \\ & + \rho R_{el} l \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(-n^2 \frac{\pi^2 t}{\rho^2 \tau_{ae}}\right) \\ & - \rho R_{el} l \sqrt{\frac{\tau_{el}}{\alpha \tau_{ae}}} \operatorname{cosec}\left(\sqrt{\frac{\alpha \tau_{ae}}{\tau_{el}}}\right) \exp\left(-\frac{at}{\rho^2 \tau_{el}}\right) \\ & - \rho R_{el} l \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2 - \frac{\alpha \tau_{ae}}{\pi^2 \tau_{el}}} \exp\left(-n^2 \frac{\pi^2 t}{\rho^2 \tau_{ae}}\right) \end{aligned} \quad (13)$$

$$V_{am} = V_{ae} + V_{el} = \rho R_{el} l F_{DTML} \quad (14)$$

$$\alpha = \frac{l}{l_{sp}} \quad (15)$$

$$\tau_{el} = R_{el} (C_{am} + C_{el}) \quad (16)$$

$$\tau_{ae} = (R_{am} + R_{el}) C_{am} + R_{el} C_{el} = \tau_{el} + R_{am} C_{am} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \frac{\tau_{ae}}{\tau_{el}} &= \frac{(R_{am} + R_{el}) C_{am} + R_{el} C_{el}}{R_{el} C_{am} + R_{el} C_{el}} = 1 + \frac{R_{am}}{R_{el}} \frac{C_{am}}{C_{am} + C_{el}} \\ &\cong 1 + \frac{R_{am}}{R_{el}} \end{aligned} \quad (18)$$

3.2 解析関数 F_{DTML} の性質

2 段分布定数回路の解析関数は、(12) 式、(13) 式のように得られたので、これを (14) 式のようにまとめ、 $\rho R_{el} l$ で正規化して関数 F_{DTML} と表現する。(12) 式から (18) 式を俯瞰すると、この 2 段分布定数回路で重要なパラメータは、正規化に使用した $R_{el} l$ 、無次元化時間の基数となる $\rho^2 \tau_{el}$ 、時定数の比 τ_{ae} / τ_{el} 、活物質合材電極層の厚さとセパレータの厚さの半分の比 $\alpha = l / l_{sp}$ の 4 つであることがわかる。(13) 式では $\rho^2 \tau_{ae}$ が出てくるが、これは $\rho^2 \tau_{el}$ と τ_{ae} / τ_{el} で表現できるため、 τ_{ae} / τ_{el} を優先的に選択した。(18) 式に示したように、 τ_{ae} / τ_{el} は活物質側の電子抵抗 R_{am} と電解液側のイオン抵抗 R_{el} に直結しているため、今後の電池の解析において直感的に把握できて便利である。

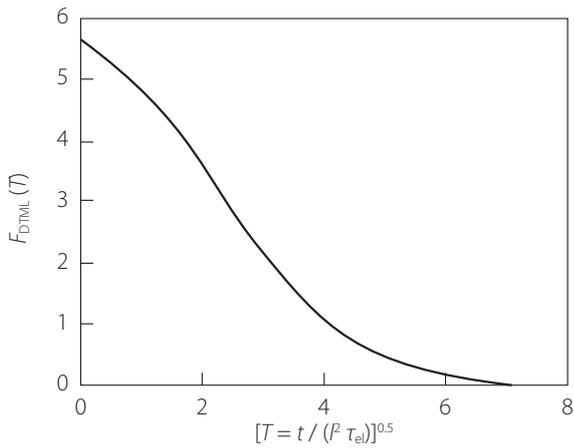
序論で述べたように、我々がこのように複雑な 2 段分布定数回路の必要性を認識したのは、高出力形の LiSB では過渡応答初期に電位停滞領域を示すものがあり、この現象を単純な分布定数回路では説明できなかったからである。そこで、この電位停滞領域を関数 F_{DTML} がどのように表現できるかを検討した結果を図 2 に示す。

図 2 (a) は $\alpha = l / l_{sp} = 0.1$ 、 $\tau_{ae} / \tau_{el} = 2$ としたもので、セパレータの厚さの半分である l_{sp} が活物質層の厚さ l よりも厚ければ初期の電位停滞領域を表現できる。しかし、このような初期の電位停滞領域が観察できるのも R_{am} が小さい場合であり、 $R_{am} = 9R_{el}$ とした (b) では、(a) と同様に $l_{sp} = 10l$ と非現実的にセパレータが厚すぎる低性能な条件でも電位停滞領域は見られなくなる。逆に $l_{sp} = 0.1l$ ($\alpha = l / l_{sp} = 10$) と現実的な値にした (c) では、 $\tau_{ae} / \tau_{el} = 1.3$ すなわち $R_{am} = 0.3R_{el}$ と活物質側の電子抵抗が小さくなれば、電位停滞領域を表現することができる。即ち、電位停滞領域が現れる基本的な条件は、 R_{am} が R_{el} よりも小さいことが必要条件となる。即ち、高容量で内部抵抗をできる限り小さくした高出力電池を実現するためには、電解液のイオン抵抗を小さくすることも勿論であるが、活物質側の電子抵抗を小さくするのがより効果的で最初に改善すべき方針となる。

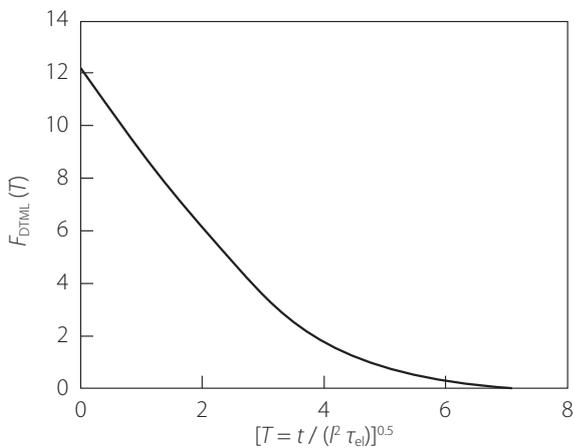
3.3 解析関数 F_{DTML} を用いた携帯電話用実電池の過渡応答解析

(12) 式から (18) 式の結果を Excel のマクロ関数として定義し、実際の携帯電話用 LiSB の過渡応答解析を試みた結果を図 3 である。データは北斗電工製充放電装置 HJ-201B を用いて充放電と電流遮断を行い、グラフテック製データロガー GL900 に電池電圧を記録させ、Excel にて解析した結果である。フィッティング計算には Excel 付属のソルバー (GRG 非線形モデル) を用いた。データの記録は、サンプリングタイム 10 ms で、10 分間記録した。データの総点数は約 6 万点になるが、これを Excel のデータベース関数類及び TREND 関数を使ってノイズキャンセルしながら \sqrt{t} 軸上で等間隔になるように 240 点ほど自動的に抽出し、ソルバーにかけている。最初の電位ジャンプは接触抵抗等に由来するもので、電流遮断後 10 ms 以内で収束する。その後の緩和過程が本解析の対象になる。

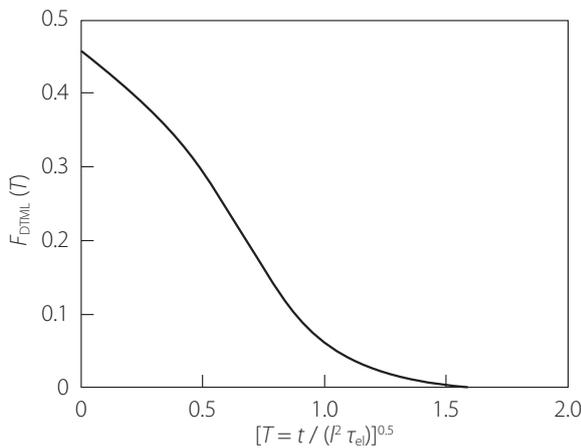
フィッティング計算には様々な手法があるが、それぞれに特徴や癖といったものがあり、最適解が得られるとは限らない。著者等も AC インピーダンスの解析には Nelder-Mead 法 (滑



(a) $\alpha = I / I_{sp} = 0.1, \tau_{ae} / \tau_{el} = 2$



(b) $\alpha = I / I_{sp} = 0.1, \tau_{ae} / \tau_{el} = 10$



(c) $\alpha = I / I_{sp} = 10, \tau_{ae} / \tau_{el} = 1.3$

図2：解析関数 F_{DTMML} の性質

降シンプレックス法) (Nelder and Mead, 1965; 奥村, 1986; 南, 1986) を好んで使っているが、今回のような過渡応答の解析では収束エラーを出して最適化に失敗することが多かったので、比較的安定していたExcelのソルバー (GRG非線形モデル) を採用した。いずれの手法でも、残差平方和のローカルミニマムに落ち込んでいる可能性を否定できない。ここでは以下の手順で標準化してフィッティング計算を進めた。グ

ローカル最適解である保証はないが、手順の標準化により、ある程度の傾向は掴めるものと考えている。

- データから iR ジャンプの大きさを見積もり、初期値とする。
- 導出した解析関数を一つだけでフィッティングを試みる。この時、 $\alpha = I / I_{sp} = 10$ として固定し、変化させるパラメータとして $I^2 \tau_{el} = 100 \text{ sec}$, $\tau_{ae} / \tau_{el} = 15$ とし、過電圧 η_0 の概略値をデータから読み取り、データと推測値との傾向をグラフで見ながら $I^2 \tau_{el}$, τ_{ae} / τ_{el} , η_0 の3つのパラメータを疎調整し、その後にExcelのソルバーを走らせて合わせこむ (図3 (a))。図3 (a)では、 $I^2 \tau_{el} = 96.4 \text{ sec}$, $\tau_{ae} / \tau_{el} = 15.2$, $\eta_0 = 47.3 \text{ mV}$ という収束結果が得られた。
- データとフィッティング結果の残差プロット (図3 (b)) から、残差の大きさと変化の傾向を読み、2時定数系への拡張を判断する。図3 (b) の場合では、残差はほぼ 1 mV 以内に収まっているが、周期変化が見られることから、2時定数系への拡張を決断する。この時、1時定数系のフィッティング結果の $I^2 \tau_{el}$ は実際よりも小さく見積もっているために残差の周期変化が起こっていると考えられるので、1つ目の時定数系の $I^2 \tau_{el}$ は2項目のフィッティング結果よりも大きめの初期値とする。追加する2つ目の時定数系の $I^2 \tau_{el}$, τ_{ae} / τ_{el} , η_0 は2項目のフィッティング結果の半分程度として、データと推測値との傾向をグラフで見ながらパラメータを疎調整し、再びExcelのソルバーを走らせて合わせこむ (図3 (c), (d))。
- 最後に α をフィッティングパラメータに組み入れてソルバーを走らせて合わせこむ。今回の結果では α はどちらも 10.00 でほとんど変化はなく、図3 (c), (d) が最終結果となり、 $I^2 \tau_{el}$ と τ_{ae} / τ_{el} の値から以下のように結果を整理した。

正極側：

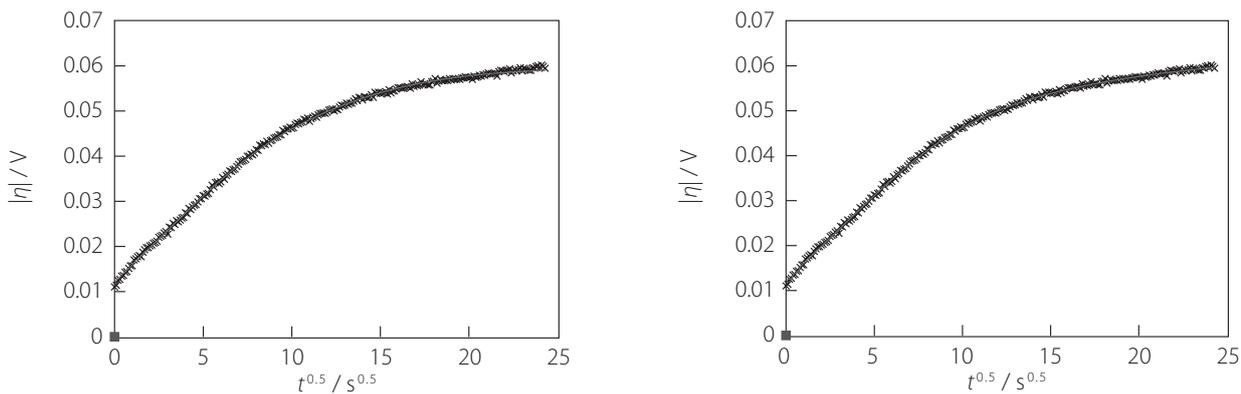
$\alpha = I / I_{sp} = 10.00, I^2 \tau_{el} = 199.4 \text{ sec}, \tau_{ae} / \tau_{el} = 15.84, \eta_0 = 29.13 \text{ mV}$

負極側：

$\alpha = I / I_{sp} = 10.00, I^2 \tau_{el} = 130.8 \text{ sec}, \tau_{ae} / \tau_{el} = 3.975, \eta_0 = 20.64 \text{ mV}$

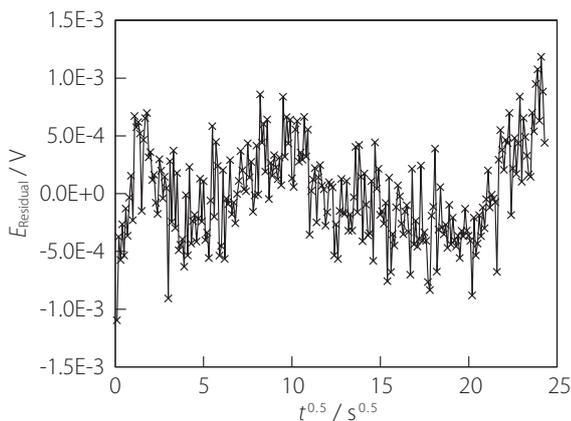
フィッティングの最終結果は、電流遮断直後の2点は残差が 1 mV 程度と大きいですが、電流遮断の瞬間の時間とデータロガーのクロックとの関係で 10 ms 程度の時間誤差がもともと付き纏うものであり、横軸が \sqrt{t} のために横軸上でこの時間誤差が拡大されてしまう点を考慮すれば、この初期の2点の誤差の大きさは無視してもかまわないと考えている。残差プロットにはまだ周期変化の傾向があるように見えるが、残差のばらつきの範囲内であり、新たな時定数系を導入するには S/N 比が小さすぎて意味のある結果を引き出すことは不可能であろう。

電極合材層の厚さも考慮した、実際に観測される時定数に相当する $I^2 \tau_{el}$ ベースでフィッティングした結果を見ると、 200 s 程度の電極と 130 s 程度の電極に分類できた。電解液側の R_{el} は正極側も負極側もそれほど大きな違いがあるとは思

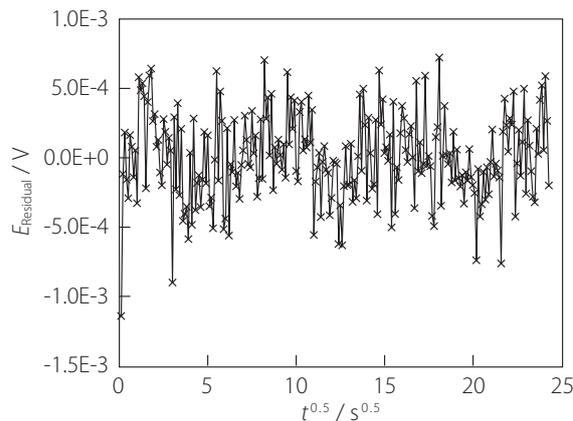


(a) 1時定数のみのフィッティング結果

(c) 2時定数のフィッティング結果



(b) 1時定数のみのフィッティング結果の残差プロット



(d) 2時定数のフィッティング結果の残差プロット

図3：解析関数 F_{DTML} を用いた携帯電話用実電池の過渡応答のフィッティング結果

ないので、この違いは活物質側の電子抵抗 R_{am} の違いだろうと推測される。実際、フィッティングより求められた時定数の比 τ_{am}/τ_{el} に注目すると、 τ_{el} が200 s程度の電極は130 s程度の電極よりも約4倍大きい。したがって、時定数の大きな電極が正極側で、時定数の小さな電極が負極側であろうと推測できる。すなわち、この手法は実電池の過渡応答から各電極の状態を個別に把握できる可能性を秘めている。

3.4 解析関数 F_{DTML} を用いた高出力形実電池の過渡応答解析

先に述べたように、高出力形と思われるLiSBは、図4に示すように電流遮断時の過電圧過渡応答の初期には電位変化が少々緩やかな電位停滞領域を示すものがある。この現象は解析関数 F_{DTML} の性質を探った3.2節で述べたように、 τ_{ae}/τ_{el} が小さい場合、即ち活物質側の電子抵抗 R_{am} が電解液側のイオン抵抗 R_{el} よりも小さい場合として説明可能であると考えられる。

そこで、携帯電話充電用のモバイルバッテリーとして市販されている商品を分解して取り出した高出力形電池（と思われるもの）の過渡応答を、前項と同じ手順で解析を試みた結果を図5に示す。フィッティング結果は25秒以後では良好で、

正極側：

$$\alpha = l/l_{sp} = 5.568, \tau_{el} = 174.2 \text{ sec}, \tau_{ae}/\tau_{el} = 28.33, \eta_0 = 42.22$$

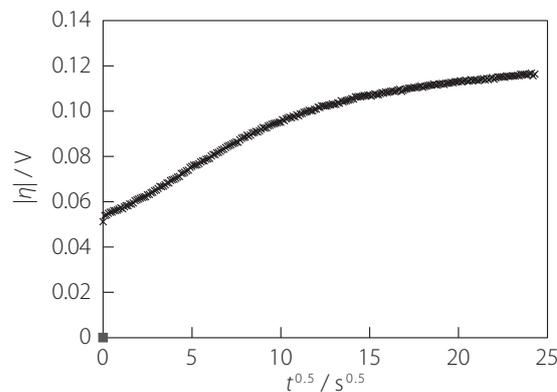


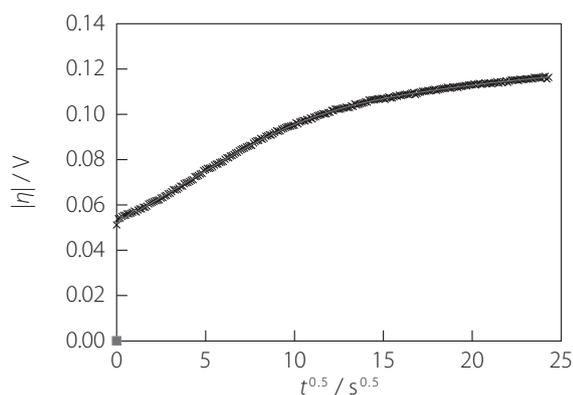
図4：モバイルバッテリー用高出力形電池の電流遮断後の過渡応答

mV

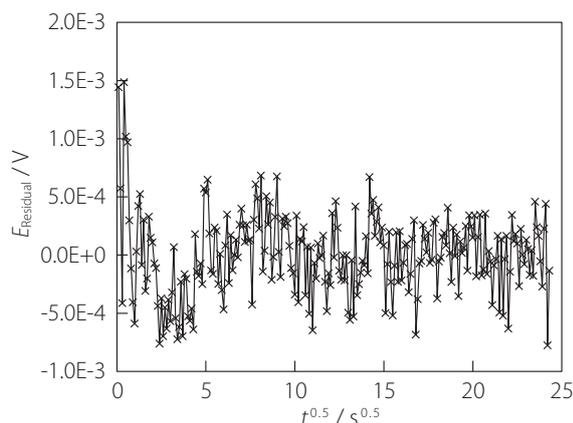
負極側：

$$\alpha = l/l_{sp} = 2.467, \tau_{el} = 125.1 \text{ sec}, \tau_{ae}/\tau_{el} = 4.013, \eta_0 = 29.75 \text{ mV}$$

という結果になった。携帯電話用電池と比べると、 $\alpha = l/l_{sp}$ が小さくなっており、この高出力形電池は薄塗の電極となっていることが窺える。図5 (a) ではフィッティング結果は良



(a) 高出力形電池のフィッティング結果



(b) 高出力形電池のフィッティング結果の残差プロット

図5：解析関数 F_{DTML} を用いたモバイルバッテリー用高出力形電池の電流遮断後の過渡応答のフィッティング結果

好に見えるが、初期の電位停滞領域の表現がうまくできていないようにも見える。これは図5 (b) の残差プロットでより明確に見え、25 sec 以後はほぼ合わせ込みに成功していて周期変化のような傾向はみられないが、25 sec 以前の初期領域では明らかに残差が大きい。しかしながら、残差のばらつきが大きく、残差のばらつき以上の明らかなフィッティング不良領域は1 sec 以下の領域であり、解析に用いた240点のうち10点程度でしかない。このため、検出力が弱すぎて合わせ込みができずにいるように見える。残差プロットの最大値が1.5 mV程度であるため、新たな時定数系を導入して $\alpha=3$ 、 $l^2 \tau_{el}=1$ sec、 $\tau_{ae}/\tau_{el}=1.3$ 、 $\eta_0=2$ mVとして3時定数系でのフィッティングを試みたが、結果は電位停滞領域を表現できなかったばかりか、残差平方和もほとんど減少しなかったため、上記2時定数系が妥当な解析結果と判断せざるをえなかった。これは、電流遮断法の欠点と言えるものかもしれない。

何故にこのような結果になったのか？先に議論したフィッティング手法の癖とか特徴以外にも、気になる点はいくつかある。一つは、関数 F_{DTML} の計算精度である。フィッティング計算を速く実行するため、級数項の打ち切り誤差をどの程度に収めるべきかは、十分に検討できているわけではない。電位停滞領域が現れる領域では、思いのほか高い関数計算精度が必要なようである。

二つ目はデータロガーの分解能である。TREND関数を使ってノイズ除去を行っているとはいえ、残差のばらつきは ± 0.5 mVはある。これを小さく抑え込まなければ、高精度な解析は望むべくもない。レートによっては η_0 が20 mV程度になることもある。せめて0.1 mVの分解能が欲しいところである。また、環境ノイズも低く抑えなければならない。データロガーの前に適切なアンプを入れて対応するか、データロガー自体の性能に無理があるのかを確認し、早急に改善を図らなければならない。

三つ目は \sqrt{t} 軸上で等間隔にサンプリングするデータロガーが存在しないことである。10 ms間隔での10分間の計測は6万点の膨大なデータ群になるが、本解析では \sqrt{t} 軸上で等間隔なデータが240点もあれば十分である。このための特別なデータロガーが市販品として存在しない以上、自分で作り出すしかない。 \sqrt{t} 軸上で等間隔な n 点目と $n+1$ 点目のデータは、 t 軸上で等間隔なサンプリングクロックのデータロガーを基本として、 n 点目と $n+1$ 点目のデータ間隔が $2n+1$ になることから、A/D変換されたデータを残すアルゴリズムはそれほど難しいものではないはずである。誰も作ってはくれないのならば、自分で作り出すしかない。

4. BMS への適用性

上記課題は学術としての興味としては解決すべきものであるが、BMSとしての応用という点では過剰なこだわりと言える可能性がある。矢田等の電流休止法 (Yata et al., 2010) では、電流遮断後の過電圧緩和に対して時間に依存しない iR ジャンプとその後の時間に依存して変化する過電圧緩和の2つのみで分類し、電池の解析を行っている。実電池の劣化診断にはこの2つの物理量の監視のみで事足りる可能性がある。現在進行中の研究ではあるが、電池の充放電サイクル試験における電池容量の劣化と iR ジャンプの大きさには相関性がみられ、また解析関数 F_{DTML} を適用して分離決定した各電極の R_{el} と R_{am} もまた iR ジャンプの大きさとの相関性が得られている。この点からすると、BMSとしては iR ジャンプの計測のみで電池の劣化状態を監視・予測できる可能性が高い。初期の過電圧緩和が \sqrt{t} にほぼ比例することから、本研究の成果は高精度な iR ジャンプ計測法として有用なものと期待できる。そのためにも、2段分布定数回路の妥当性をさらに深く検討しなければならない。

5. 結論

リチウムイオン二次電池の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、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。

以上、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。

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。

引用文献

- 南茂夫 (1986). 科学計測のための波形データ処理. CQ出版社.
- 森口繁一・宇田川銈久・一松信 (1957). 数学公式II—級数・フーリエ解析—. 岩波全書 229.
- Nelder, J. A. and Mead, R. (1965). A simplex method for function minimization. *Computer Journal*, Vol. 7, 308-313.
- 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・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.
- 奥村晴彦 (1986). パソコンによるデータ解析入門. 技術評論社.
- Yata, S., Satake, H., Kuriyama, M., Endo, T., and Kinoshita, H. (2010). Evaluation of positive electrode resistance by current-rest method using four-electrode cell. *Electrochemistry*, Vol. 78, No. 5, 400-402.

(受稿：2019年5月21日 受理：2019年6月5日)