

リチウムイオン電池の劣化予測に向けた放電曲線の 数理モデル構築

本藏, 耕平

<https://doi.org/10.15017/1500731>

出版情報：九州大学, 2014, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：全文ファイル公表済

氏 名 : 本藏 耕平

論文題名 : リチウムイオン電池の劣化予測に向けた放電曲線の数理モデル構築

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

リチウムイオン電池(LIB)は他の電池と比べてエネルギー密度が大きく、上市以来、主に携帯用機器の電源として利用されていた。しかし近年、省エネルギー社会の実現に向けて、家庭や自動車の電源としても LIB を利用する動きが進んでいる。これに伴い、LIB の想定使用年数が従来の 2 年程度から 10 年以上に延びたため、性能保証のための劣化予測が必要になった。しかしながら、LIB の劣化メカニズムが不明であり、現在は LIB の正確な劣化予測技術が存在しない。そこで本研究では、LIB の劣化予測技術の確立のため放電曲線の数理モデル構築に取り組んだ。構築した放電曲線の数理モデルに基づいて、正極の容量減少、負極の容量減少、副反応によるリチウムイオン損失量を分離、定量評価する LIB の劣化解析手法を開発した。この解析手法によって、LIB の様々な容量減少メカニズムを定量的かつ統一的な視点で解釈した。また、放電曲線の数理モデルに基づく容量減少予測手法を開発し、従来の劣化モデルに基づく予測手法よりも正確に電池の容量減少を予測できることを確認した。

以下、本論分の構成を説明する。

第 1 章には、本研究の背景、課題、目的を記した。現在の我が国のエネルギー安全保障環境を改善するためには、水素エネルギーと蓄電システムの併用が有効である。蓄電システムを構成するデバイスとしては、エネルギー密度と効率に優れる LIB が有望であるが、その特性劣化、特に容量減少が課題となっている。ここで、LIB の容量減少は保存試験および充放電サイクル試験によって評価される。従来、LIB の容量減少は電解液の副反応によるリチウムイオン損失によって発生し、容量減少量は保存時間 t の平方根に比例する、という「 $t^{1/2}$ モデル」が広く知られていた。また、充放電サイクル試験においても、充放電サイクル数 n と試験時間 t が比例すると考え、充放電サイクル数 n の平方根 $n^{1/2}$ を用いて同様に解析されている。ただし、LIB の材料系あるいは運用条件によっては、容量減少が $t^{1/2}$ モデルから乖離することが知られていた。この乖離には、 $t^{1/2}$ モデルより容量減少が小さくなってゆく減速型と、大きくなってゆく加速型があった。しかし、それぞれの乖離のメカニズムは不明であり、LIB の信頼性向上に対する問題となっていた。劣化メカニズム解明のためには電池特性の時系列データが必須である。従来から電池の放電曲線を利用した電池特性の解析手法が検討されていたが、特殊な材料系の電池にしか適用できない状態であった。以上の状況を踏

まえて、LIB の容量減少予測に向けて、様々な材料系の電池に適用可能な放電曲線の数理モデルを構築することを本研究の目的とした。

第2章には、構築した LIB の放電曲線の数理モデルと、これを用いた電池の放電曲線の解析手法を記した。この手法では、電池の放電曲線を所定の方式で正極と負極の放電曲線に分離することにより、正極の劣化、負極の劣化、電解液の副反応による劣化を分離、定量できる。従来は電解液の副反応によるリチウムイオン損失量と放電曲線の関係について、定性的な関連性が指摘されていただけであったが、放電曲線の数理モデルに基づいて考察することにより、リチウムイオン損失量の定量的な表式を得た。放電曲線の数理モデルを構築したことにより、放電曲線を解析できる電池の材料系が大幅に増加し、減速型および加速型の容量減少を示す電池の劣化メカニズムを調査する準備が整った。

第3章には、 $t^{1/2}$ モデルから減速型の乖離を示す電池の劣化メカニズムと容量減少の予測を記した。正極活物質に $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、負極活物質に非晶質炭素を用いた LIB を作製し、この電池を 25°C と 60°C で 960 日保存した。その結果、 25°C の保存では $t^{1/2}$ モデルに沿う容量減少を示し、 60°C の保存では $t^{1/2}$ モデルから減速して乖離する容量減少を示した。電池の放電曲線の解析結果より、 25°C で保存した電池の容量減少はリチウムイオン損失によって発生し、またリチウムイオン損失が保存時間 t の平方根 $t^{1/2}$ に比例することを確認した。一方、 60°C で保存した電池では負極の容量減少が電池の容量減少に関与し、また保存の初期段階におけるリチウムイオン損失が想定よりも大きいことを確認した。これらの結果を踏まえた放電曲線の数理モデルに基づく容量予測手法は、従来の $t^{1/2}$ モデルに基づく予測よりも正確に減速型の容量減少を予測することが可能になった。

第4章には、 $t^{1/2}$ モデルからの加速型の乖離を示す電池の劣化メカニズムの検討結果と容量減少の予測に向けた課題を記した。正極活物質に LiCoO_2 、負極活物質に黒鉛を用いた LIB を作製し、この電池を $2.5\sim 4.2\text{ V}$ の領域で 1200 サイクル充放電したところ、500 サイクル以降に $t^{1/2}$ モデルから加速して乖離する容量減少を示した。電池の放電曲線の解析結果より、500 サイクル以降は正極の容量減少が主要因となることで電池の容量減少が加速することが明らかになった。また、放電曲線の数理モデルに基づく容量予測手法は、500 サイクル以降に容量減少が加速することを予測できることも判明した。しかしながら、500 サイクル以降の電池容量の値は数理モデルと一致しなかった。この原因は、正極の内部抵抗の急激な上昇であることが示唆された。加速型の容量減少を正確に予測するためには、正極の内部抵抗上昇による影響を放電曲線の数理モデルに取り込むことが課題となることが判明した。

第5章では本論文を総括した。

以上