修士論文概要書

Summary of Master's Thesis

Date of submission: 01/19/2018

専攻名(専門分野) Department	総合機械工学専攻	氏 名 Name	山田章太	指導	th trī	收批	ĹП
研究指導名 Research guidance	エクセルギー工学	学籍番号 Student ID number	CD 5216B094-8	教 員 Advisor	1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	中生心出	Seal
研究題目 Title	放電 EIS 試験と数値計算によるリチウムイオン電池の内部抵抗変化の考察						

1. 緒言

英仏でディーゼル, ガソリン車の新車販売を 2040 年までに禁 止する政策など、世界的に電気自動車(以下 EV)への移行が進め られており、搭載電池の性能向上が求められている.現在、EV 用リチウムイオン電池の航続距離は 400km であり, その距離の 延長には搭載電池体積当たりエネルギーの高密度化が必要とな る. また, 高電流放電ほど内部抵抗が増大し, 出力の保持が困 難になる.したがって, EV の普及には高エネルギー密度化と高 出力密度化が必要である.この両立には、電極内の活物質割合 の増大による高エネルギー密度化に伴う内部抵抗の増大の抑制 が不可欠であり, 主要因を明確にし, 電極構造の設計に反映さ せることが望まれる.本年度は、放電中の交流インピーダンス 法による 電気化学的診断 (Electrochemical Impedance Spectroscopy, 以下 EIS 試験)が可能な試験装置を導入し, 試験 結果と数値計算から内部抵抗の増大要因を考察した.

2. 放電 EIS 試験による内部抵抗の取得

2.1 放電 EIS 試験装置の導入

EIS 試験は電池のインピーダンスの測定法として広く用いら れている.一般に、EIS装置は開回路状態(以下 OCV)において 微小な交流電圧振幅を印加し,インピーダンスを測定する. し かしながら、放電中には電池内に電解質濃度等の様々な空間分 布が生じる上に、その分布は非定常に変化する. 内部抵抗や出 力はその帰結として発現することから、放電中の EIS 試験の評 価は過渡現象を捉え、理解深化につながる可能性がある.この ため、放電中の EIS 試験が可能な新規装置を導入した. 図1に OCV での EIS 試験と放電 EIS 試験のナイキスト線図の比較を

示す. 以降の検討は 0min を放電初 期, 12min を放電末期と定義する. 図1より明らかなように, OCV での ° EIS 試験では取得できない電池内の 🗤 空間分布の発現を含んだ内部抵抗を, 放電 EIS 試験では評価できる. 放電 試験は EV 用の供試セルを用いて 25℃一定の恒温槽内で実施,放電容 量に対する内部抵抗の変化量が常に



正となるように電流値を 3.0C 相当の 480mA に設定した.また, 放電 EIS 試験は,直流電流 480mA に対して交流電流 10mA を 印加, 測定周波数を装置の上下限周波数より 1~100kHz とした. 2.2 放電中の SOC 変化にともなうインピーダンスの補正

図1のナイキスト線図の内部抵抗の分離方法として,等価回 路解析が代表的である.しかし、放電 EIS 測定では測定中に SOC(State of charge)が変化する. そのため,図2に示すように 各測定点の同一周波数で近似線を作成、同一時刻の各周波数の インピーダンスを補正によって求めた. 補正したインピーダン

スを基に,等価回路解析を実施,正極,負極 の反応抵抗および溶液抵抗(以下Rct,p,Rct,n) およびR_{sol})を算出した結果, 0~12min 間に それぞれ 260.1, 49.6 および 12.0mΩ 増大し た. すなわち, 放電の進行に伴う内部抵抗増 大の主要因はR_{ct,p}と考えられる. 算出した各 抵抗値,およびその時間変化より,数値計算 で内部抵抗変化の要因を検討した.





数値計算による内部抵抗変化の考察

3.1 電気二重層内の電荷保存のモデル化 昨年度までの Newman が開発(1)したモデルを基にした数値計

算では、電荷移動抵抗の容量成分を表現する式が組み込まれて おらず,全て直流抵抗として計算される. 放電 EIS 試験での内 部抵抗の周波数応答は,−30°程度の位相差が見られるため,こ れを再現すべく電解液および活物質の電荷保存式に電気二重層 内の電荷保存式を組み込んだ改良モデルAを作成した. 改良モ デルによる数値計算では試験の位相差を再現可能となったが, 依然として放電 EIS 試験と以下 I, II の乖離があった.

0min のR_{ct,p}を 164.3mΩ 過大に評価 I.

0~12min 間のΔR_{ct,p}を 47.1mΩ 過小に評価 II.

3.2 Li⁺輸送モデルによる正極の反応抵抗の増大要因の検討

数値計算において, R_{ct,p}に関与する交換電流密度i₀は式(1)に よって求められ、活物質表面 Li+濃度 $c_{s,surf}$ 、電解質濃度 c_e およ び反応速度定数kに依存する.

$$i_0 = Fk(c_e)^{0.5} (c_{s,max} - c_{s,surf})^{0.5} (c_{s,surf})^{0.5}$$
(1)

正極の場合は、kは放電深度に依存せず、c。は放電の進行に伴い 低下する.また,活物質単粒子での充放電試験の先行研究(2)より, 活物質内の拡散は十分に速くc_{s,surf}の影響は微小と報告されて いる. すなわち, 上記 I の要因は放電初期で k が過小, II の要因 はceの低下が過小のためと考えられる.全ての試験結果との整 合性を確保しつつⅠの乖離を最小化するkを探索したところ, 53.9mΩ にまで低減した. II は式(2)の電解液内 Li⁺輸送方程式 の有効拡散係数Deffの過小な見積もりの他,未考慮の物質輸送 現象の影響もあると考えられる.

$$e\frac{\partial c_e}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{eff} \frac{\partial c_e}{\partial x} \right) + a(1 - t_+)J \tag{2}$$

Deffの推算において、NMR で測定した拡散係数は正しいもの として, 屈曲度をフィッティングパラメータとした感度解析で 検討した.しかしながら,屈曲度のみで放電 EIS 試験をフィッ ティングしても,図4の放電中域でDCRを過大に計算した.そ のため、放電初期の DCR 変化は屈曲度で合わせ、中域から末期 では、活物質表面の電解液分解物内のLi+輸送を追加した新たな モデル B によって検討した. モデル A, B の放電 EIS 試験およ び放電試験の模擬を図3および4にそれぞれ示す.本結果の解 釈として,放電の進行に伴うR_{ct,p}増大は,正極の電解液内 Li⁺ 輸送の律速によるc_eの低下が主要因であると考えられる. 放電 EIS の試験と改良モデル B によって周波数応答を基に抵抗成分 を分離することで、見かけの非定常な電池の挙動の要因抽出が 可能となった.



