



リチウムイオン二次電池の非破壊劣化評価技術を開発

● リチウムイオン二次電池の運用コスト削減に寄与し、再生可能エネルギーの導入促進に貢献

2030年戦略研究

電気化学インピーダンス解析

→p.12参照

背景

需給調整市場、容量市場、卸市場において電力貯蔵用電池を長期間運用するには、これらの電池に高い信頼性が求められます。電力貯蔵用電池の中でもリチウムイオン二次電池 (LIB) については、劣化に伴い電池容量が低下するため、正確な劣化状態把握や余寿命評価が必要となります。当所では、**電気化学インピーダンス解析**による物理パラメータ算出方法の検討、および電圧解析における新たなLIBの劣化モデルの構築を行い、非破壊かつリアルタイムの劣化評価技術の開発を進めています。

成果の概要

◇電気化学インピーダンス解析による物理パラメータ算出方法を考案

従来の解析に用いてきたLIBの等価回路モデルに電極の多孔性構造を加味した等価回路モデルを新たに用いて、物理パラメータの算出方法を考案しました (図1)。考案した算出方法により、リチウムイオンの拡散係数や電極/電解液界面反応抵抗など、電池の劣化に関連した物理パラメータを精度よく同定できることを確認しました。

◇LIBの電圧解析における正極構成材の劣化状態を反映した粒子モデルを開発

運用中のLIBの電圧測定結果から劣化状態を把握するため、使用後の正極材で観察された**粒子割れ**を反映した**粒子モデル**を開発しました。正極材構成粒子のリチウムサイト内に表面サイトと粒内サイトを仮定することにより、粒子割れ進行に伴って粒径サイズが縮小することならびに表面サイトと粒内サイトの割合が変わることを適切に模擬しました (図2)。また、この粒子モデルにより、放電後期の放電曲線が劣化したLIBの測定結果に近似することを確認しました。

粒子割れ

粒子状の正極活物質 (リチウムイオンが入り出す物質) が割れる (ひび割れも含む) 現象。

粒子モデル

表面サイトと粒内サイトに異なるエネルギー特性 (値および分散) を仮定し、表面サイトと粒内サイトの比率の変化による放電曲線の変化を表すモデル。

リチウムサイト: 正極活物質のリチウムイオンが入り出す位置
 表面サイト: リチウムサイト内の表面数層の部分で表面特有の性質を示す位置
 粒内サイト: 表面サイトよりも内側で固体的な性質を示す位置

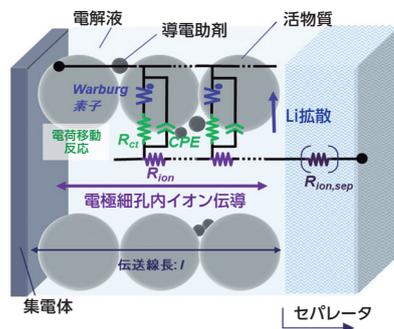


図1 新たに用いた等価回路モデルと物理パラメータ

- R_{ct} : 電荷移動反応に由来する抵抗成分
- CPE: 電荷移動反応に由来するコンデンサ成分
- R_{ion} : 電極細孔内イオン電導に由来する抵抗成分
- $R_{ion,sep}$: セパレータ内イオン電導に由来する抵抗成分

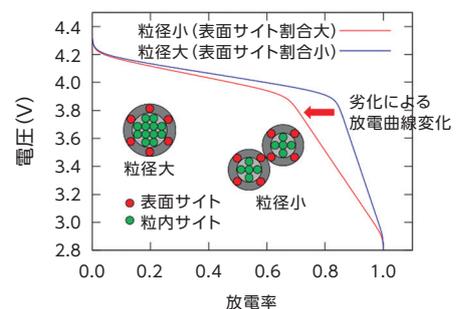


図2 粒子モデルによる電圧および粒子中のリチウムサイト概念図

放電過程では、リチウムイオンは正極中のリチウムサイトのうち、エネルギーが低位の粒内サイトから配置されると考えられるため、リチウムイオンの表面サイトと粒内サイトの割合が変わることで、放電曲線も変化すると考えられます。



別役 潔(べつやく きよし)
エネルギー変換・エネルギー貯蔵研究本部
材料科学研究部門

藤原 優衣(ふじはら ゆい) / 小林 剛(こばやし たけし)
エネルギー変換・エネルギー貯蔵研究本部
エネルギー化学研究部門

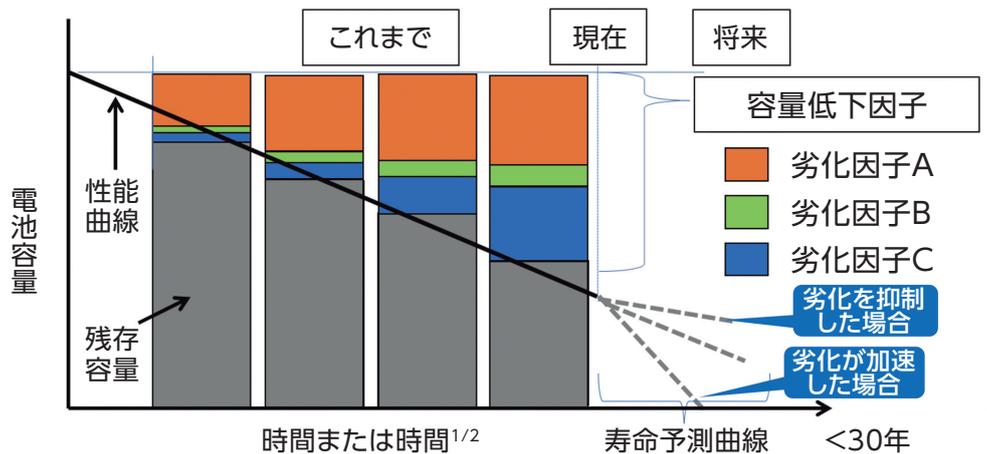
リチウムイオン電池の加速劣化試験設備 温度・電流値等を調整して評価用の劣化電池を作製することが可能です。

主要な研究成果

2030年戦略研究

LIBの寿命予測曲線のイメージ

従来の残容量の推移に基づく寿命推定手法に加えて、インピーダンス解析や電圧解析から新たなLIBの劣化因子を見出すことができれば、将来の寿命予測曲線をさらに精度よく推定することが可能となります。また、LIBの劣化因子が明らかとなり、これらの劣化を抑制する運転を行うことができれば、LIBの寿命延伸につながることも期待されます。



成果の活用先・事例

電力貯蔵用電池の余寿命を精度よく評価することで、適切な更新時期の判断と運用コストの削減に寄与するとともに、各電力市場での電力貯蔵用電池の活用、再生可能エネルギーの導入促進に貢献することができます。

参考 Fujihara et al., J. Electrochem. Soc. Vol.169 (8), 080509 (2022)
Betsuyaku et al., J. Power Sources Vol. 565, 23893 (2023)