

平成24年度成果報告書

二次電池の社会財化のための 電池性能評価モデル

東京大学

田中謙司

前回報告した電池評価モデル(2012.2版)に加え、車載使用実績による推定、小型充放電によるマッピング評価、シミュレーションを用いた詳細評価の3アプローチによる評価手法開発を進めてきた。

電池評価モデル(2013.2版)

①電池評価モデル(表示案)

②電池評価アプローチ

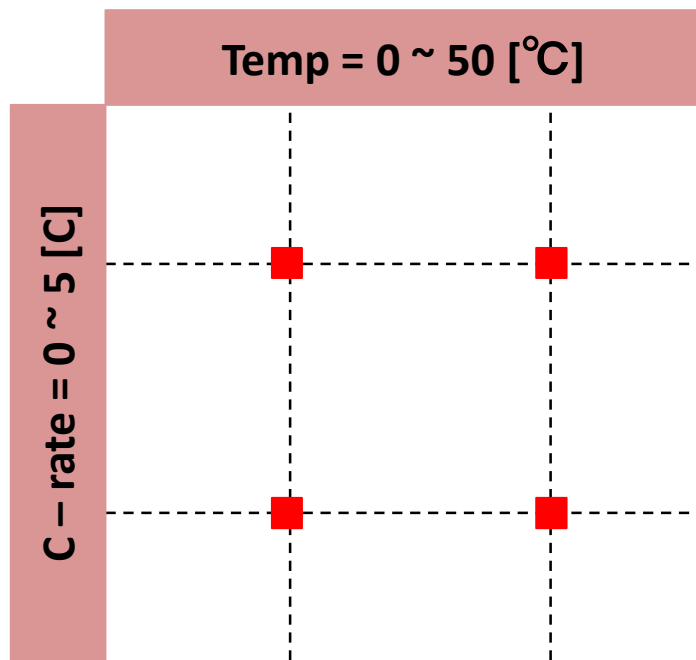
- ②-1 車載使用履歴による電池評価モデル
- ②-2 小型充放電試験に基づく電池評価モデル
- ②-3 充放電シミュレーションを用いた電池評価モデル
(詳細)

実際の電池使用環境は 実験条件よりも遥かに複雑である

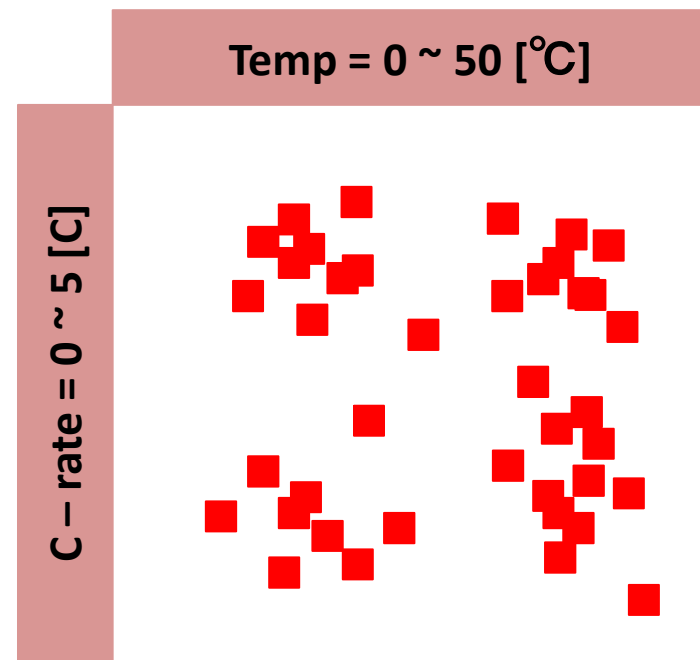
EVの実走行データを見るに、実際の電池使用環境は非常に複雑である。これらひとつひとつについて実験することは不可能であり、先端研究のようなアプローチで実際の劣化を再現することは難しいと思われる。

実験条件と実際の電池使用環境の比較(イメージ図)

Experimental Condition



Real Data (image)



※ C-rate : 電池使用負荷の激しさを表す指標。満充電容量を使い切るまでに要した時間[hour]の逆数。

①電池評価モデル(表示案)

ユーザーが求める電池性能の定義

- ・二次電池のシステム側の要請は,エネルギー密度Eと出力密度Pの2つである.
- ・すなわちユーザーは電池性能として①容量Qと②内部抵抗Rがわかればよい.

システム側の要請例



電池燃費

・走行可能距離

エネルギー密度

$$E = \int P dt = \sum (V \times \Delta Q) = V_{_average} \times \underline{\underline{Q}}$$

①容量

駆動力

・加速の強さ

出力密度

$$P = V \times I = (V_0 - I \times \underline{\underline{R}}) \times I$$

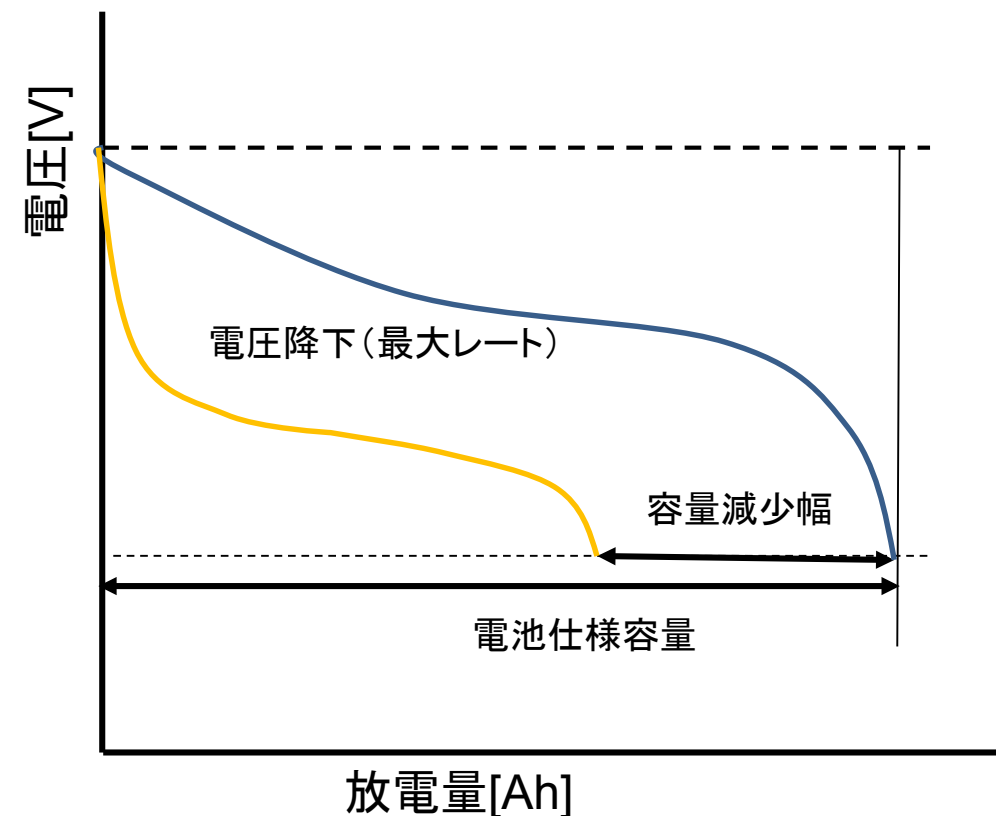
②内部抵抗

残存性能=電池劣化後の①容量Q・②内部抵抗R

①電池評価モデル(表示案)

容量の4段階評価 容量減少に基づく出力評価

用途別の最大放電レートで電流を流したとき、システムの上下限電圧に対して内部抵抗に起因する電圧降下分の割合に基づき電池の出力を評価する。



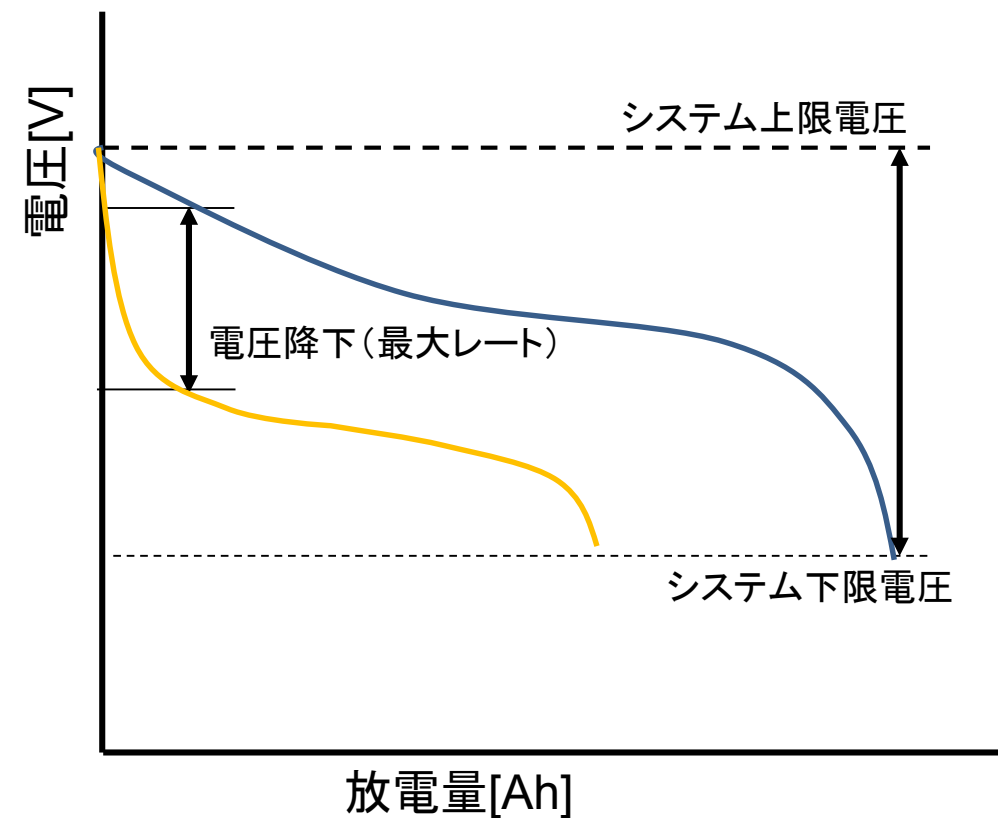
出力評価例

評価	容量減少(%)
A	10%以下
B	10-20%
C	20-40%
D	40%以上

①電池評価モデル(表示案)

出力の4段階評価 内部抵抗に基づく出力評価

用途別の最大放電レートで電流を流したとき、システムの上下限電圧に対して内部抵抗に起因する電圧降下分の割合に基づき電池の出力を評価する。



出力評価例

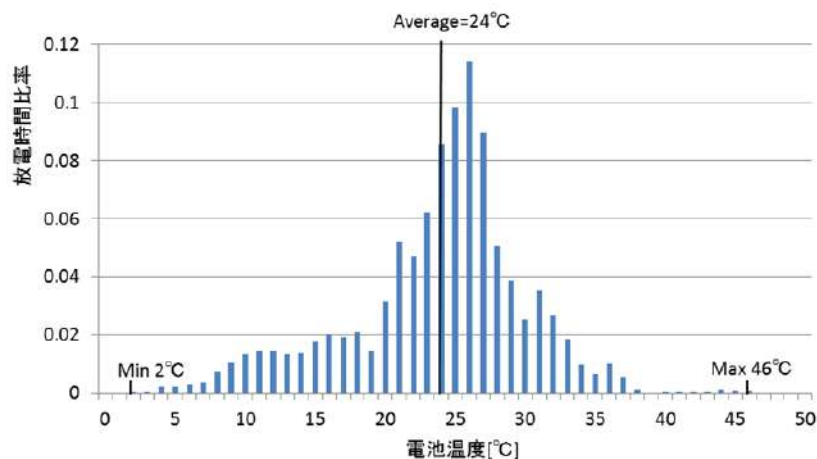
評価	最大レート電圧降下/ システム上下限電圧
A	10%以下
B	10-30%
C	30-50%
D	50%以上

①電池評価モデル(表示案)

用途別の標準使用シナリオによる評価(残存性能)

温度、入出力モードの使用実績から、車載用電池の劣化環境条件を設定

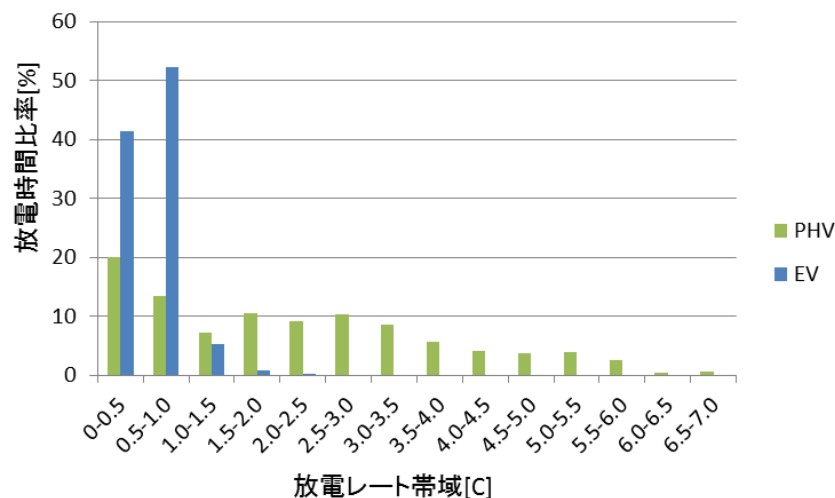
滞在時間比率の温度別分布(EV搭載電池)



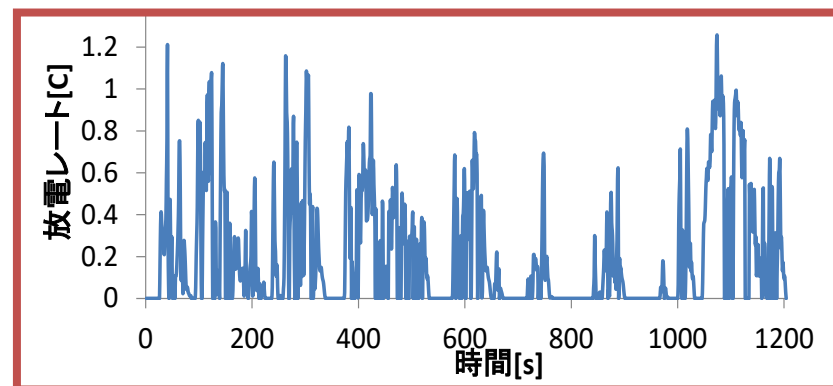
使用シナリオ(車載例)

	過酷条件	標準条件
温度	46°C	24°C
放電レート(EV)	3.7C	0.5C
放電レート(PHV)	6.9C	2.1C
SOC幅	0-100%	60-90%

車載電池の放電時間比率の放電レート帯域別分布



JC08モードの電池入出力例



※SOC: State of Charge 充電率

電池残存性能評価例

現在性能評価 AA → A 最も低評価の指標を外出し
(容量, 出力)

18650型電池の評価例

	PHEV用途	EV用途	定置用途*
新品電池	C (AC)	B (AB)	A (AA)
使用電池 (5.5年予測)	D (BD)	D (AD)	B (AB)

出力評価: 電圧降下分(内部抵抗*最大放電レートの電流)/システム上下限電圧が、A:10%以内、B:10-20%、C:30%-50%、D:50%以上

容量評価: 残存容量が新品時に比べて、A:80%以上、B:60-80%、C:40-60%、D:40%以下

現在性能評価の指標例

現在性能評価  → A+ 最も低評価の指標を外出し

標準シナリオ(容量, 出力) = 
過酷シナリオ(容量, 出力) = 
限界性能指標 = 

18650型電池の評価例

	PHEV用途	EV用途	定置用途*
新品電池	D- (ABcd-)	B+ (AAab+)	A+ (AAaa+)
1500 cycle電池	D- (CDdd-)	D- (CDdd+)	B+ (AAbb+)

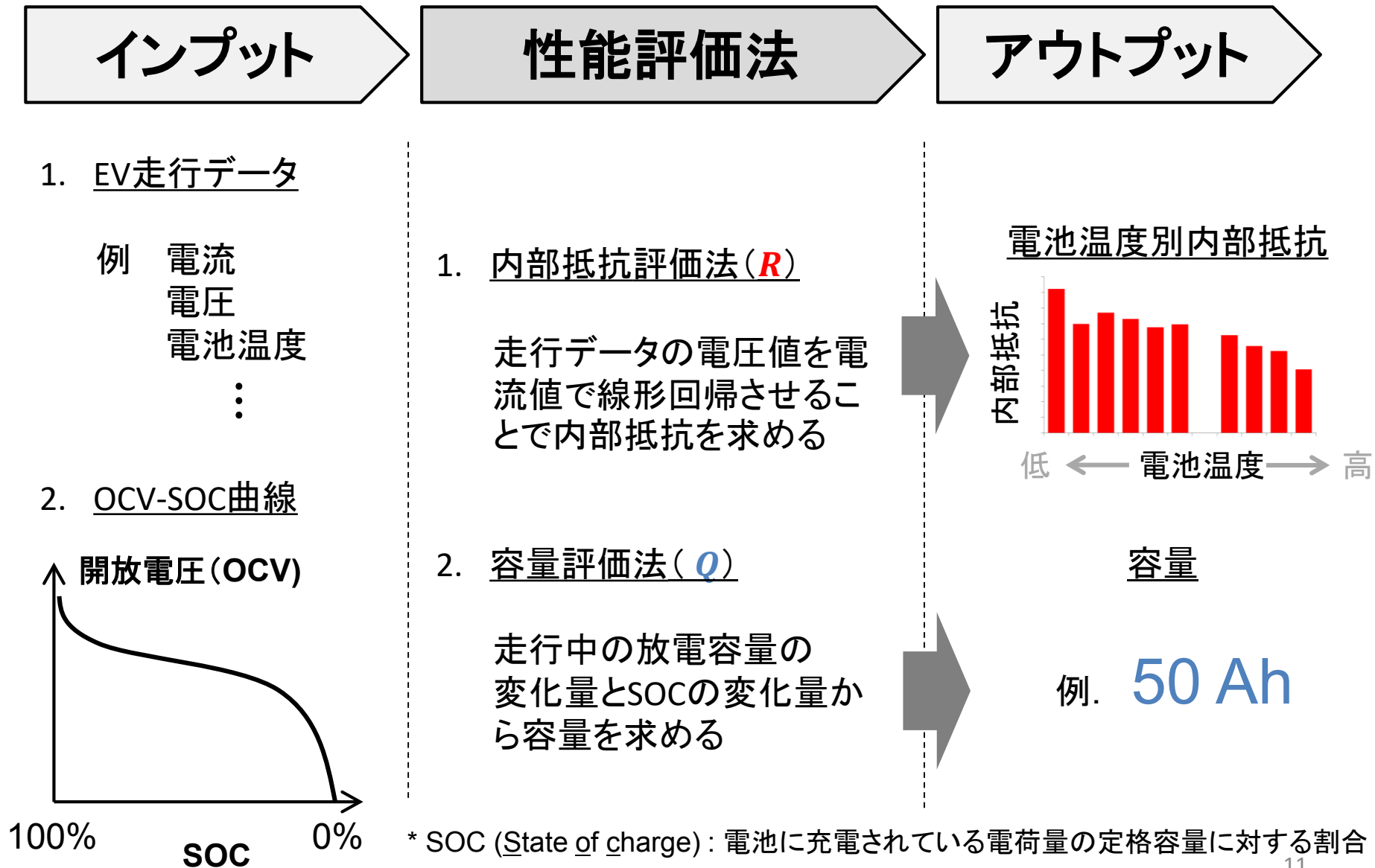
出力評価: 電圧降下分(内部抵抗*最大放電レート of 電流)/システム上下限電圧が、A: 10%以内、B: 10-20%、C: 30%-50%、D: 50%以上

容量評価: 残存容量が新品時に比べて、A: 80%以上、B: 60-80%、C: 40-60%、D: 40%以下

クリティカル指標: 容量と出力のどちらが先に限界に達するか(過酷シナリオ)。容量が先+、出力が先-

②-1 車載使用履歴による電池評価モデル

②-1. 車載用リチウムイオン電池の性能評価法の構築 性能評価法の全体像



* SOC (State of charge) : 電池に充電されている電荷量の定格容量に対する割合

②-1.車載用リチウムイオン電池の現在性能評価法の構築 内部抵抗評価法 (1/2)

R

走行データの電圧値・電流値をもとに内部抵抗を求める

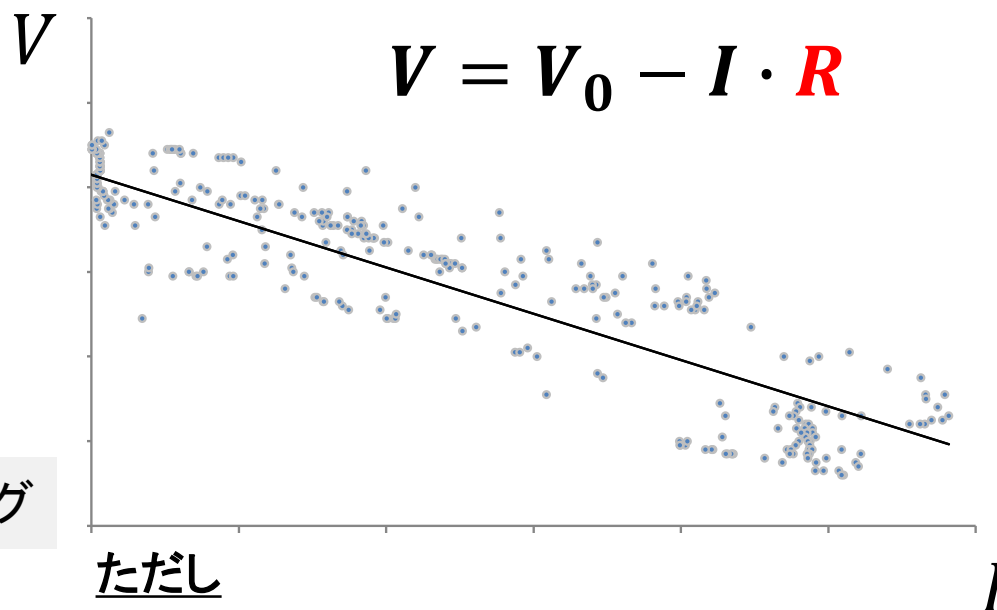


EV走行データ

- 電流値
- 電圧値
- 電池温度
- SOC*

フィルタリング

- 放電中
- 電流値が安定
- SOC 40-80%



ただし

開放電圧 V_0 : SOCにより変化

内部抵抗 R : 温度により変化

SOC範囲ごと・電池温度範囲ごとに内部抵抗算出

* SOC (State of charge) : 電池に充電されている電荷量の定格容量に対する割合

②-1.車載用リチウムイオン電池の現在性能評価法の構築 内部抵抗評価法 (2/2)

R

		SOC [%]					
		40~42	42~44		74~76	76~78	78~80
電池温度 [°C]	26~28						
	24~26	0.20			0.14	0.13	0.22
	22~24					0.12	0.08
	20~22		0.22				
	18~20	0.13	0.22		0.10	0.12	0.08
	16~18	0.16					
	14~16				0.08	0.12	0.09
	12~14	0.19			0.22	0.21	0.16
	10~12	0.15	0.15				

内部
平均

→ 0.19

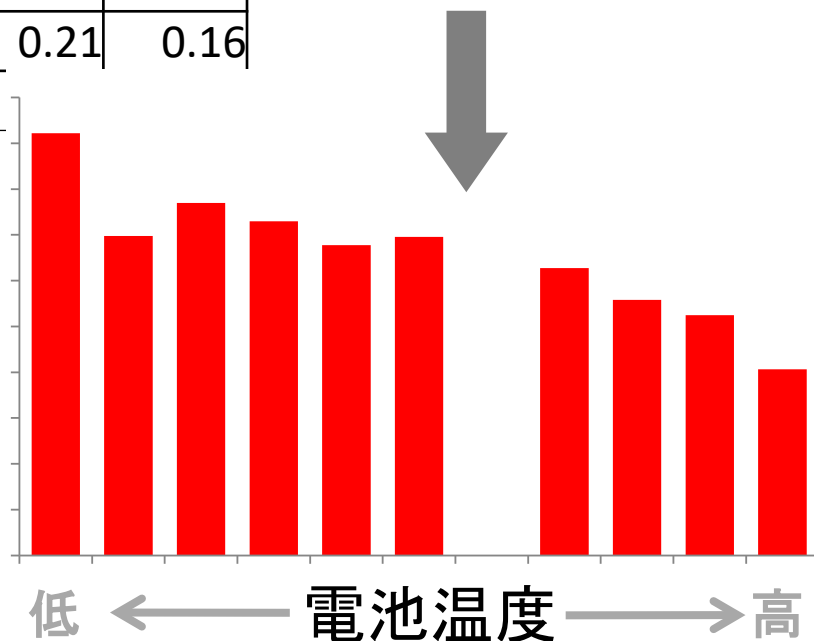
→ 0.22

→ 0.22

→ 0.21

→ 0.32

内部抵抗



②-1.車載用リチウムイオン電池の現在性能評価法の構築 容量評価法

Q

走行中の2時点間における放電量の変化量と
SOC の変化量から容量を求める

走行データ(電圧vs放電量)

OCV-SOC 曲線

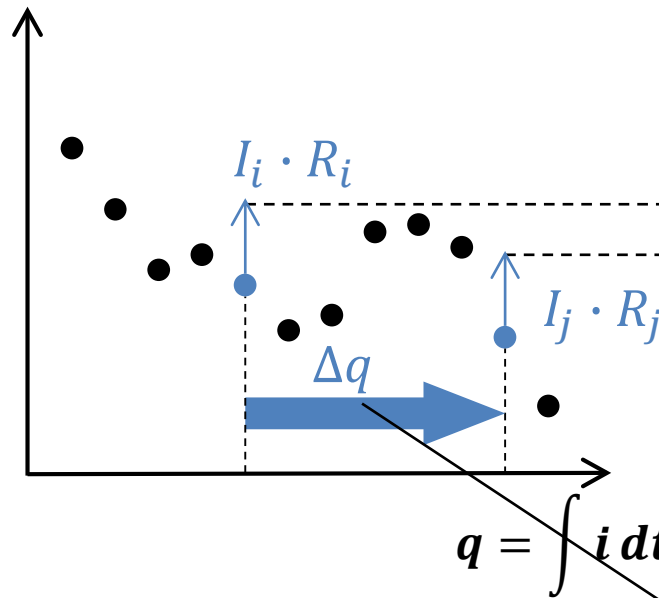


EV走行データ

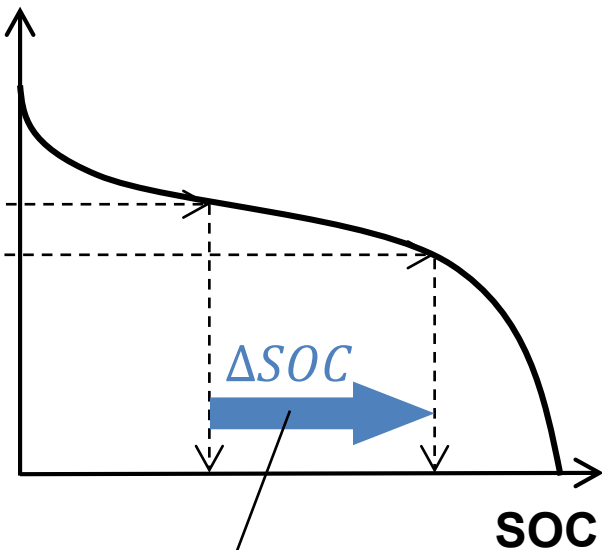
フィルタリング

- 放電中
- SOC 40-80%
- 停車10秒後のデータのみ抽出

Voltage



OCV



$$Q = \frac{\Delta q}{\Delta SOC}$$

②-1.車載用リチウムイオン電池の性能評価法のケーススタディ 入力データ

EVの実走行データを用いて評価法を検証する

EV 走行データ

2011年2月・2012年2月の
三菱自動車 i-MiEV 17 台の走行データ



EV走行データ

(1秒値)

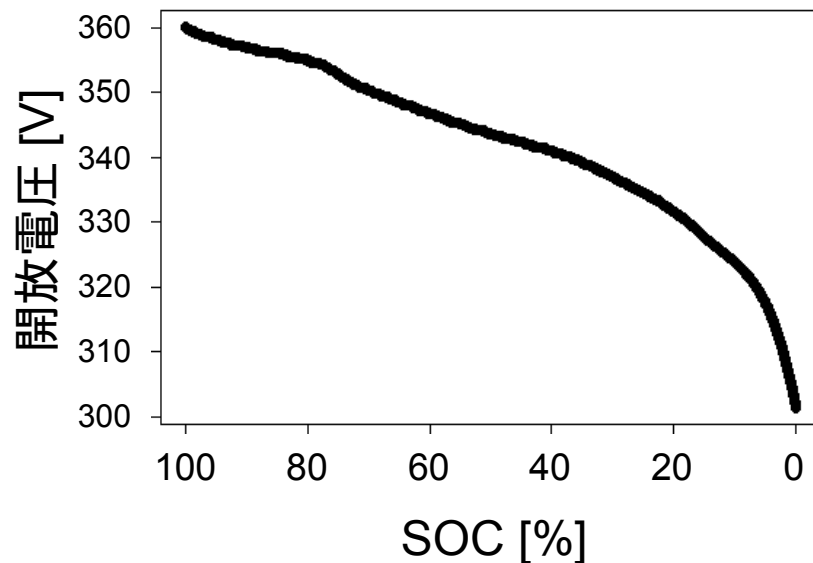
- 電流値
- 電圧値
- セル内最高温度
- セル内最低温度
- SOC*

etc.

平均走行距離	534 km / month
平均トリップ回数	12.8 /month

OCV-SOC 曲線

2012年2月実施の微小電流放電試験における放電曲線より算出
(1台分)

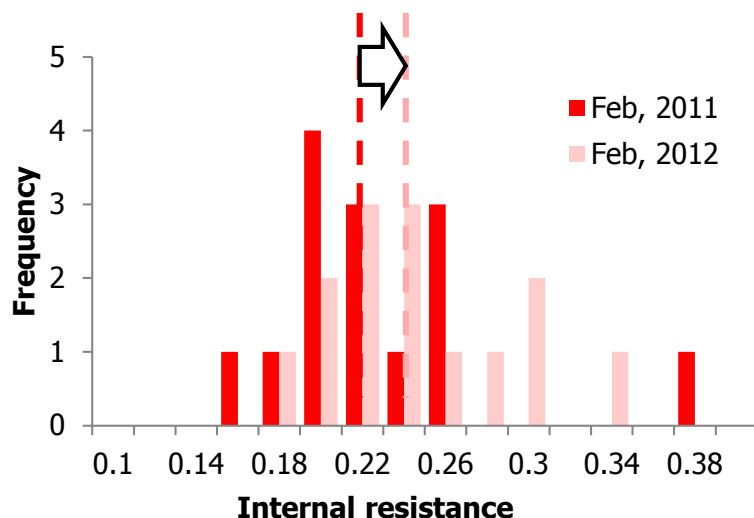


②-1.車載用リチウムイオン電池の性能評価法のケーススタディ 内部抵抗評価の結果（電池温度8℃以上10度未満）

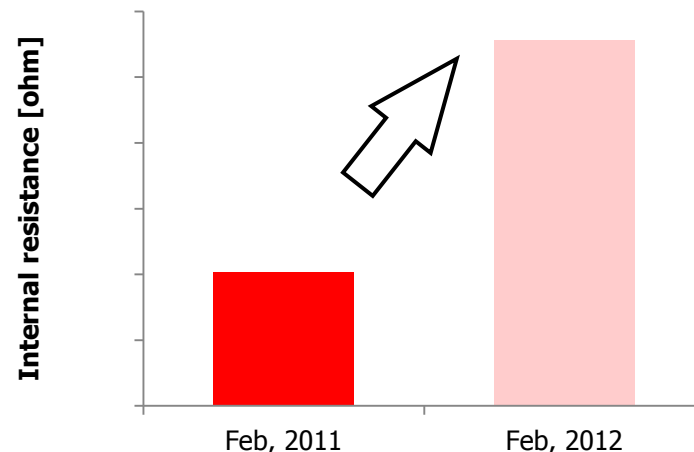
R

提案手法により劣化に伴う内部抵抗の増加が観察できた

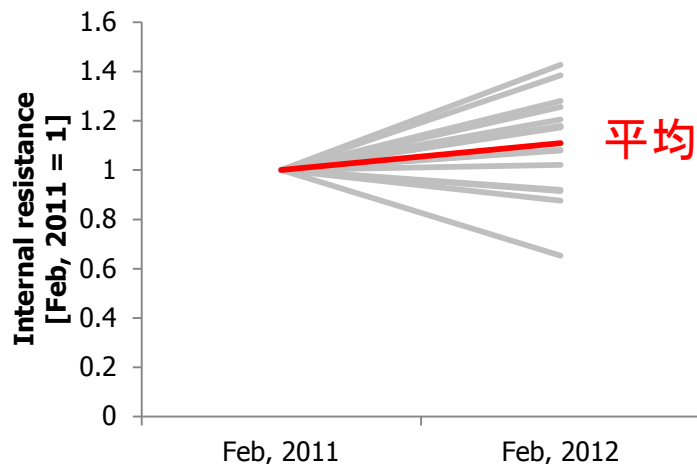
17台の内部抵抗値の分布



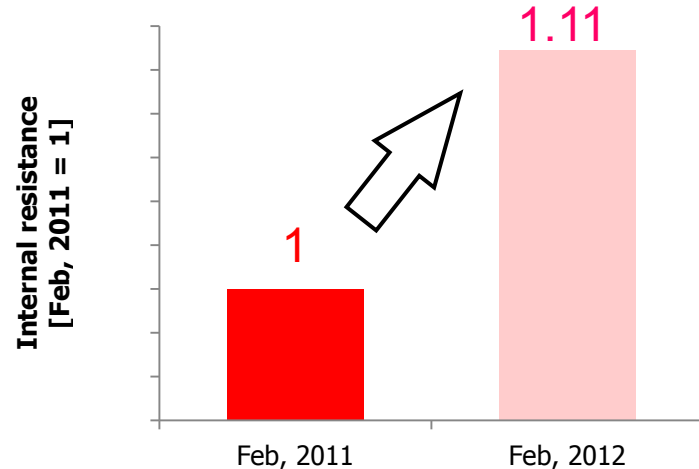
内部抵抗平均値の比較



17台の内部抵抗値(2011年2月=1)



内部抵抗平均値(2011年2月=1)の比較

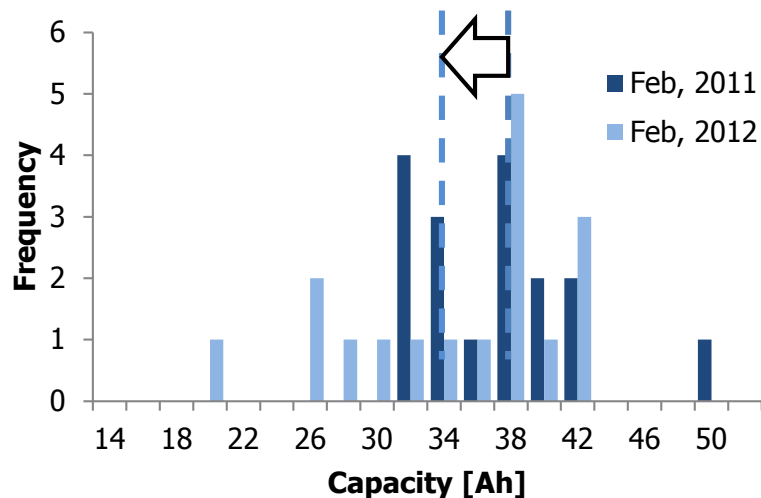


②-1.車載用リチウムイオン電池の性能評価法のケーススタディ 容量評価の結果

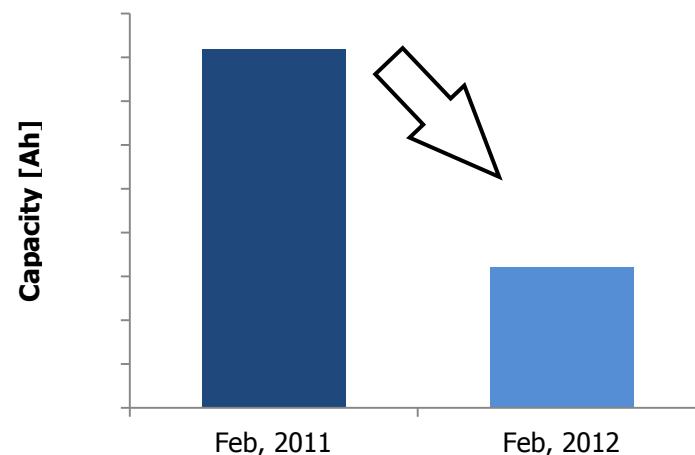
Q

個車のばらつきはあるものの容量の減少が観察できた

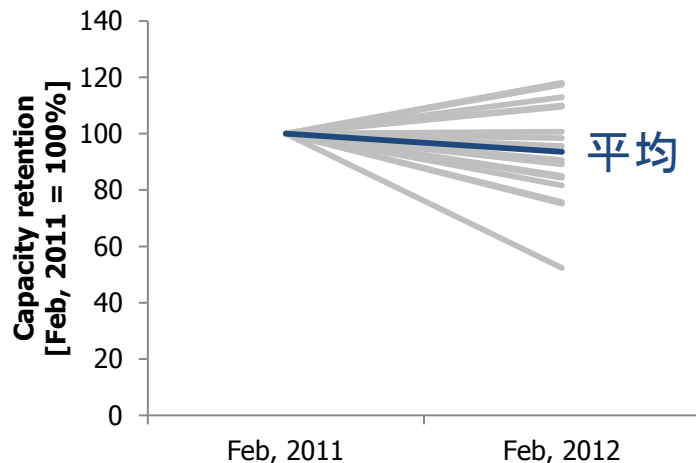
17台の容量の分布



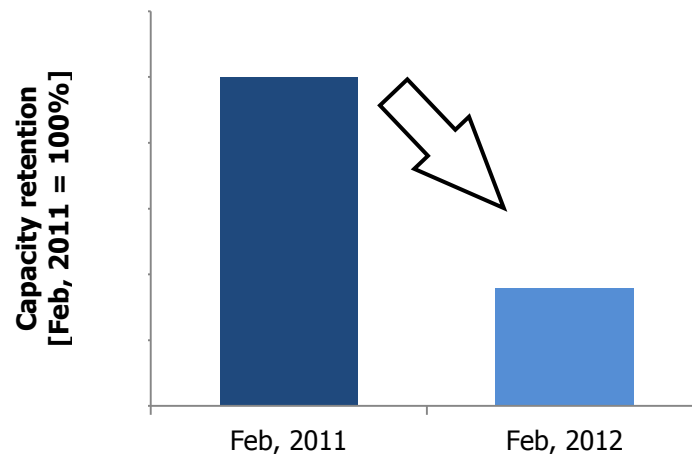
容量平均値の比較



17台の容量(2011年2月=100%)の分布



平均容量率(2011年2月=100%)の比較

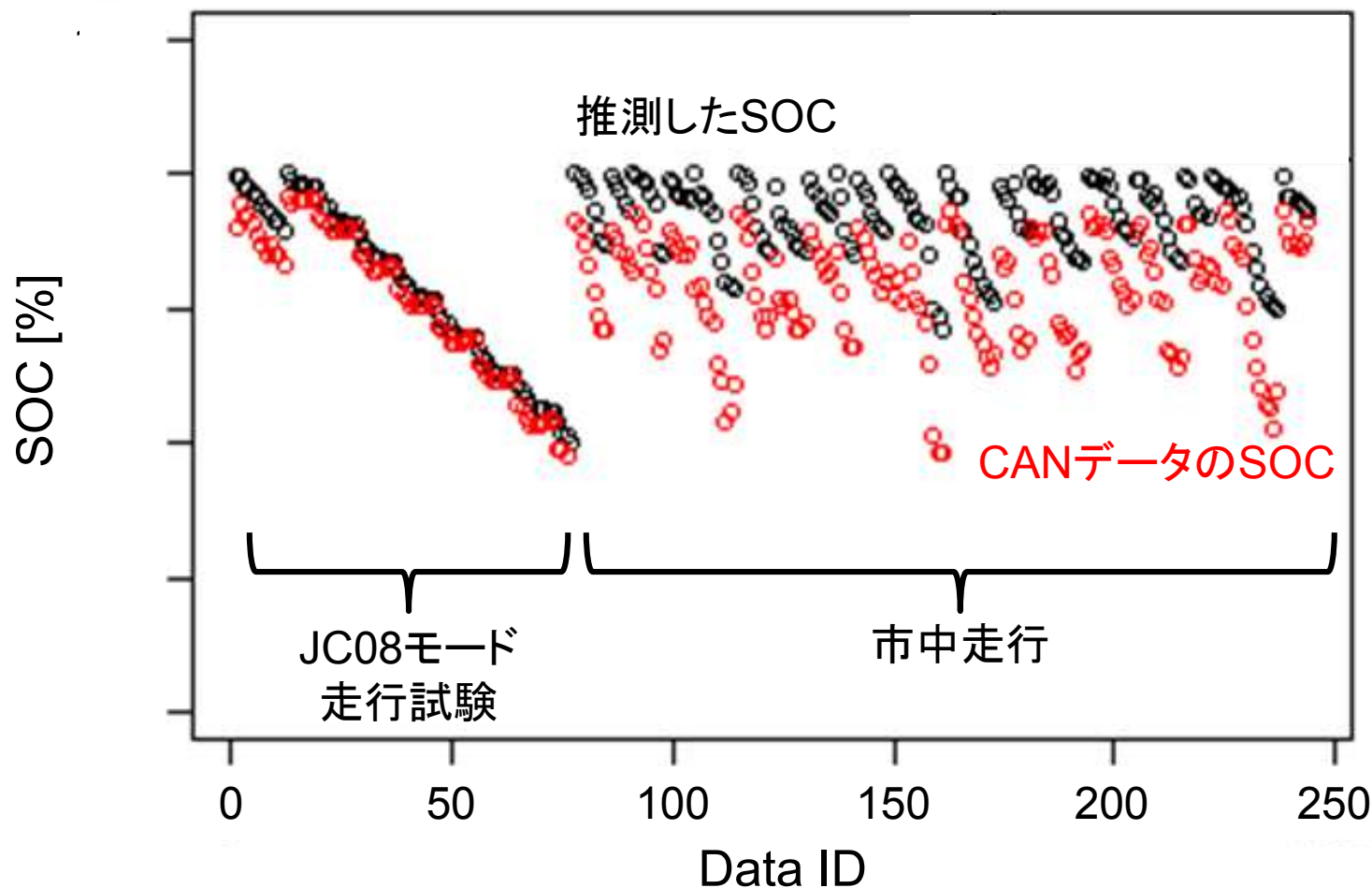


容量評価法の課題



OCV-SOC曲線をもとに推測したSOCとCAN*データのSOCに乖離

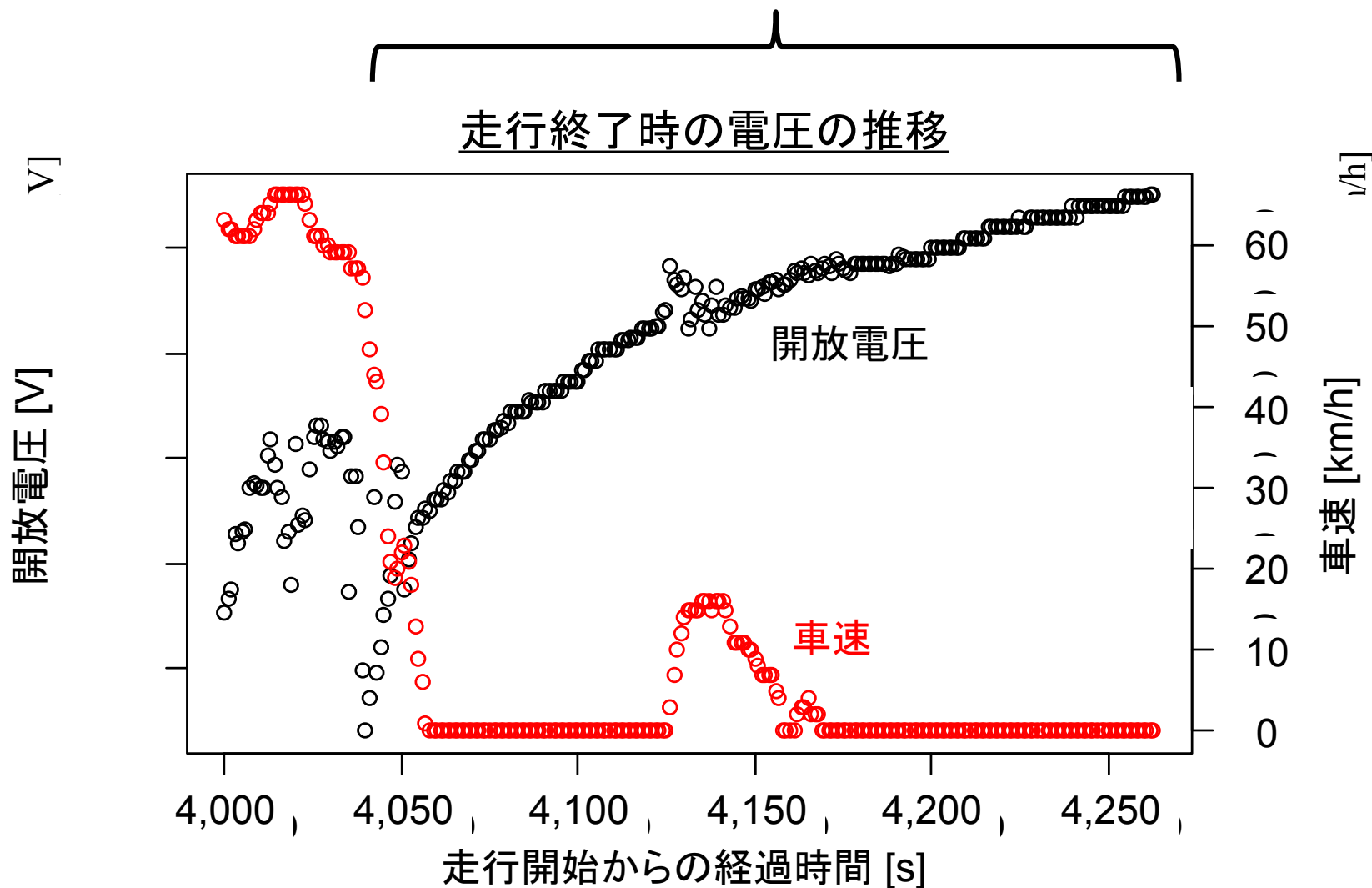
フィルタリングされた走行データにおける推測SOCとCANデータとの比較



②-1.車載用リチウムイオン電池の性能評価法のケーススタディ 容量評価法の課題

Q

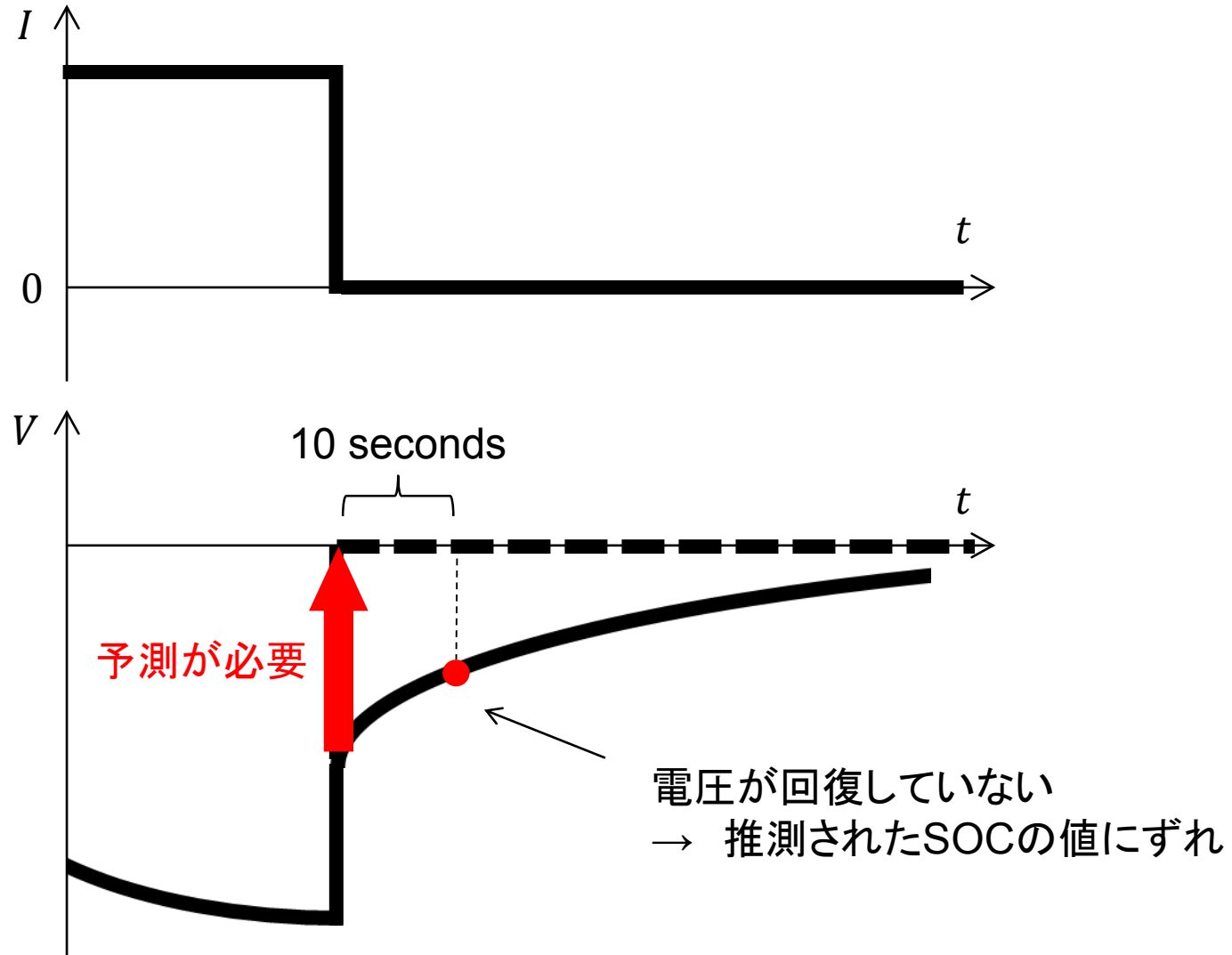
走行終了より200秒以上経っても電圧が回復していない



②-1.車載用リチウムイオン電池の性能評価法のケーススタディ 容量評価法の課題

Q

容量評価の精度の向上には
電池の電圧応答特性のより詳細な理解が必要



②-2 小型充放電試験に基づく電池評価モデル

電池系列評価(劣化データベース構築)

②-2

実験による電池系列の劣化データベース構築

容量劣化分 ΔQ はサイクル劣化による容量減少 Q_c と保存劣化による容量減少 Q_t の和で表す。また内部抵抗増加分も同様にサイクル劣化と保存劣化の和とする。

$$\Delta Q = \Delta Q_{cycle} + \Delta Q_{time}$$

$$\Delta Q_{cycle} = f_q(SOC, T, C) \times cycle^{n_{Qc}}$$

$$\Delta Q_{time} = f_q(SOC, T, C) \times time^{n_{Qt}}$$

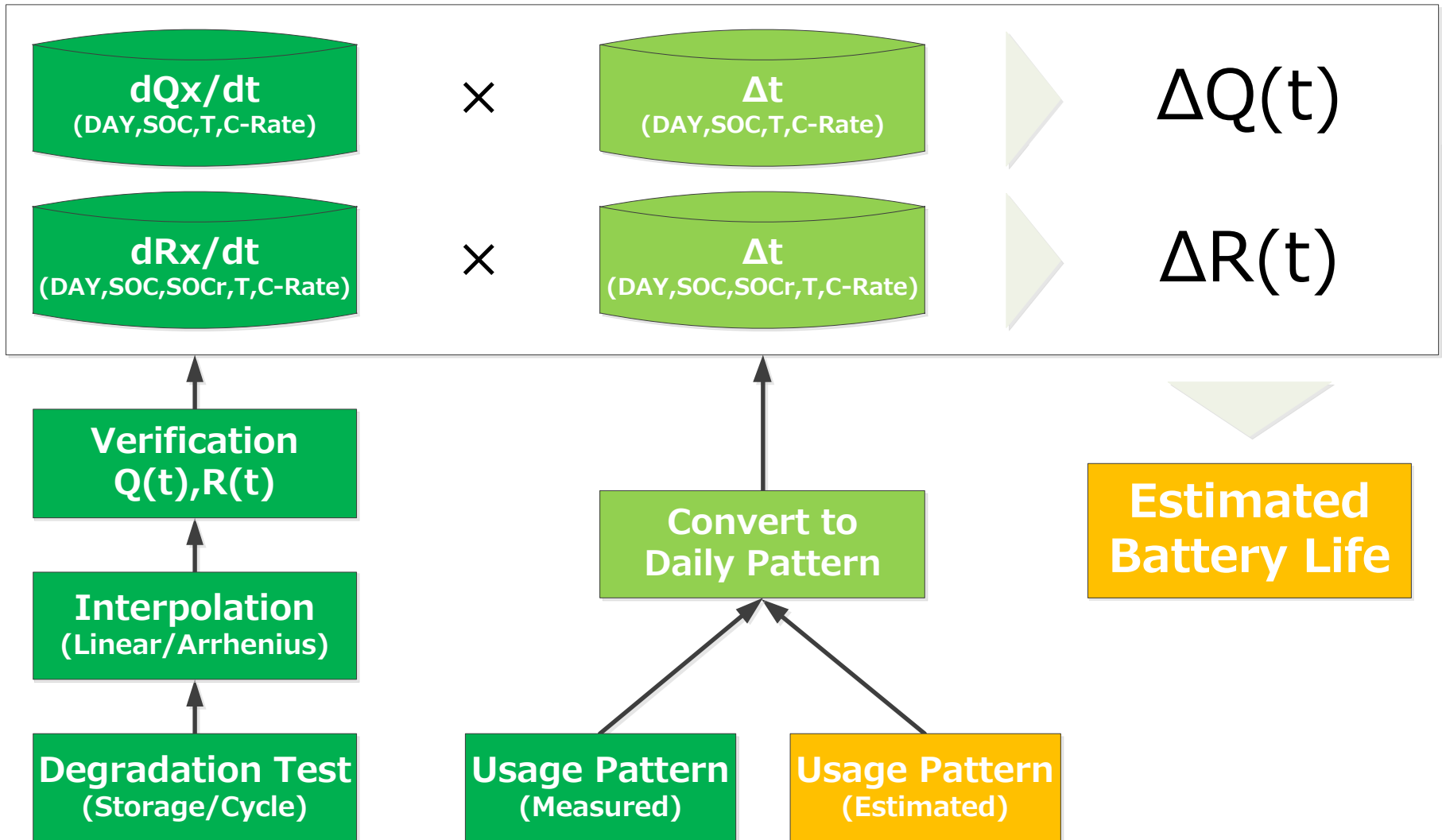
$$\Delta R = \Delta R_{cycle} + \Delta R_{time}$$

$$\Delta R_{cycle} = f_r(SOC, T, C) \times cycle^{n_{Rc}}$$

$$\Delta R_{time} = f_r(SOC, T, C) \times time^{n_{Rt}}$$

②-2

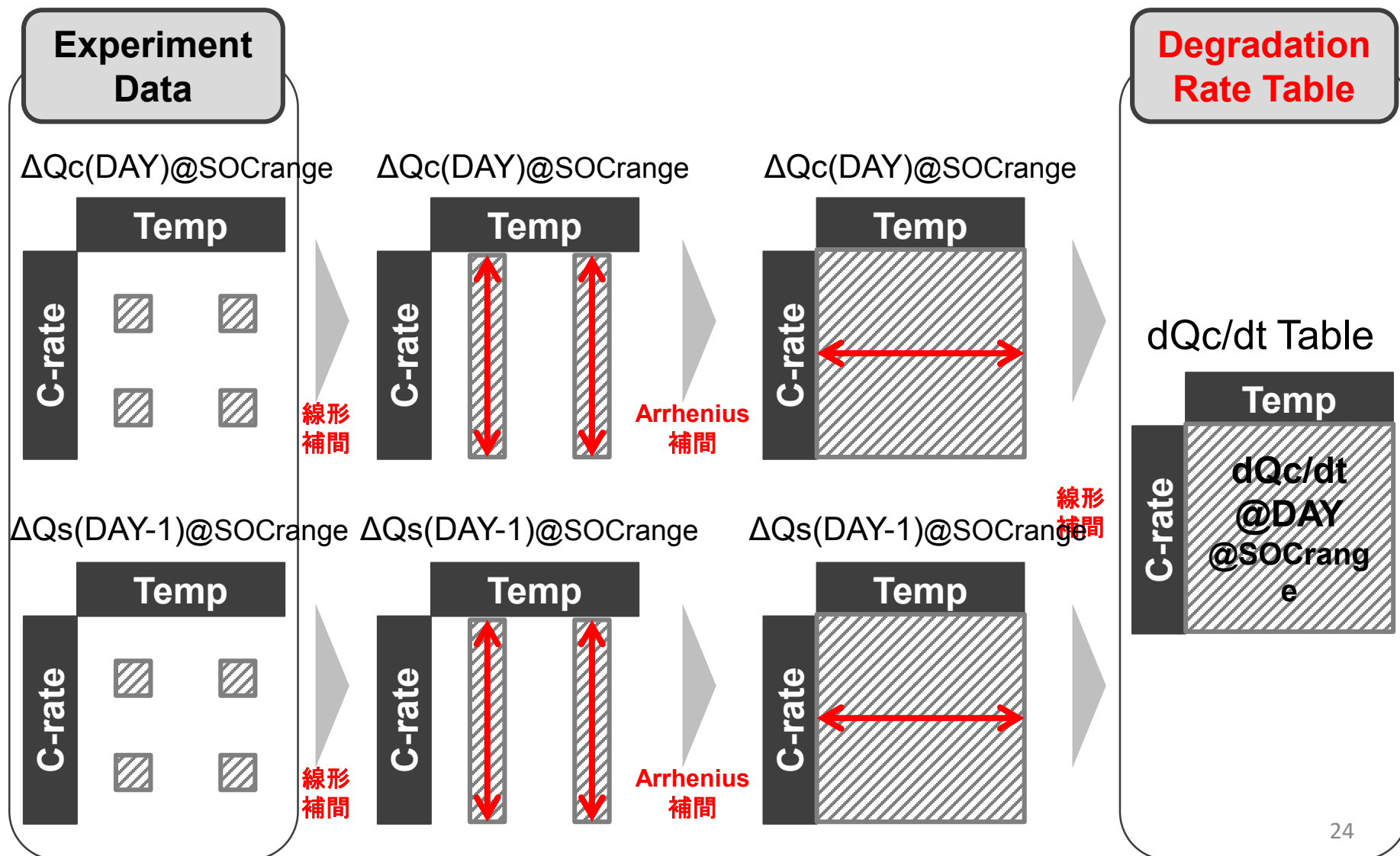
Degradation Estimation Scheme



②-2

任意条件の劣化速度補完（実験データ累積により適宜更改）

C-rate, SOC, Temp, Timeのそれぞれについて補間、 $dQs/dt(C\text{-rate}, SOC, Temp, Time)$ を得る

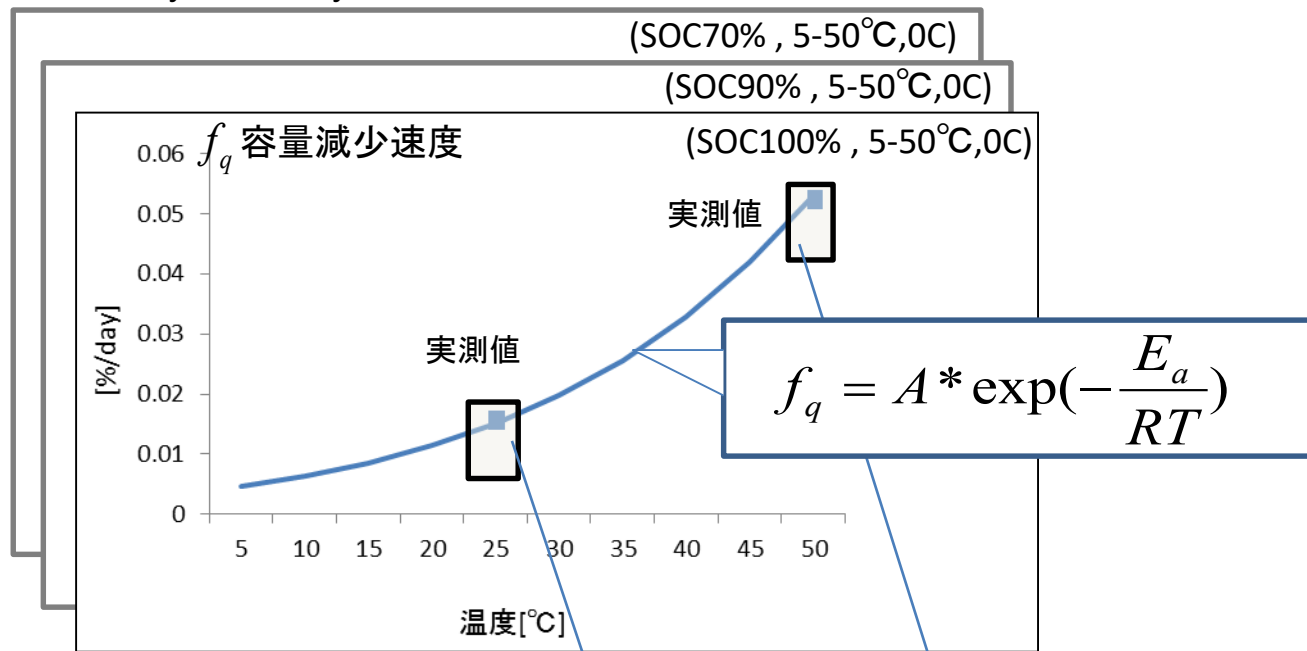


②-2

$f_q(SOC, T, C)[\%/day]$ 時間依存劣化速度のDB化

(0C, 0day to180day)

小容量試験の実測値に基づき、アレニウスの式から実測以外の f_q も算出



f_q 容量減少速度表 (0C, 0day to180day)

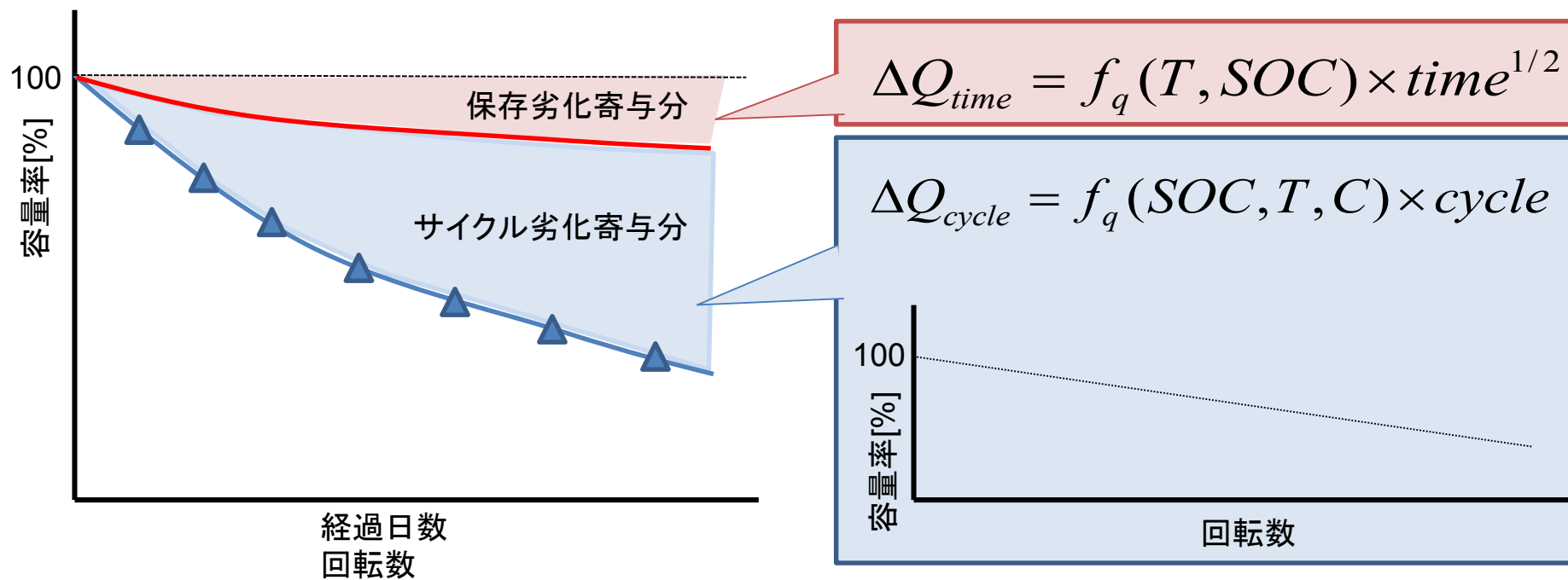
各条件毎に表を作成して、データベース化

	...	20	25	...	50°C
SOC 100					
SOC 80					
SOC70					
SOC70					
SOC70					

②-2

$f_q(SOC, T, C)[\%/day]$ 保存劣化速度のDB化

サイクル劣化試験結果を保存劣化とサイクル劣化に分けて劣化速度を算定する

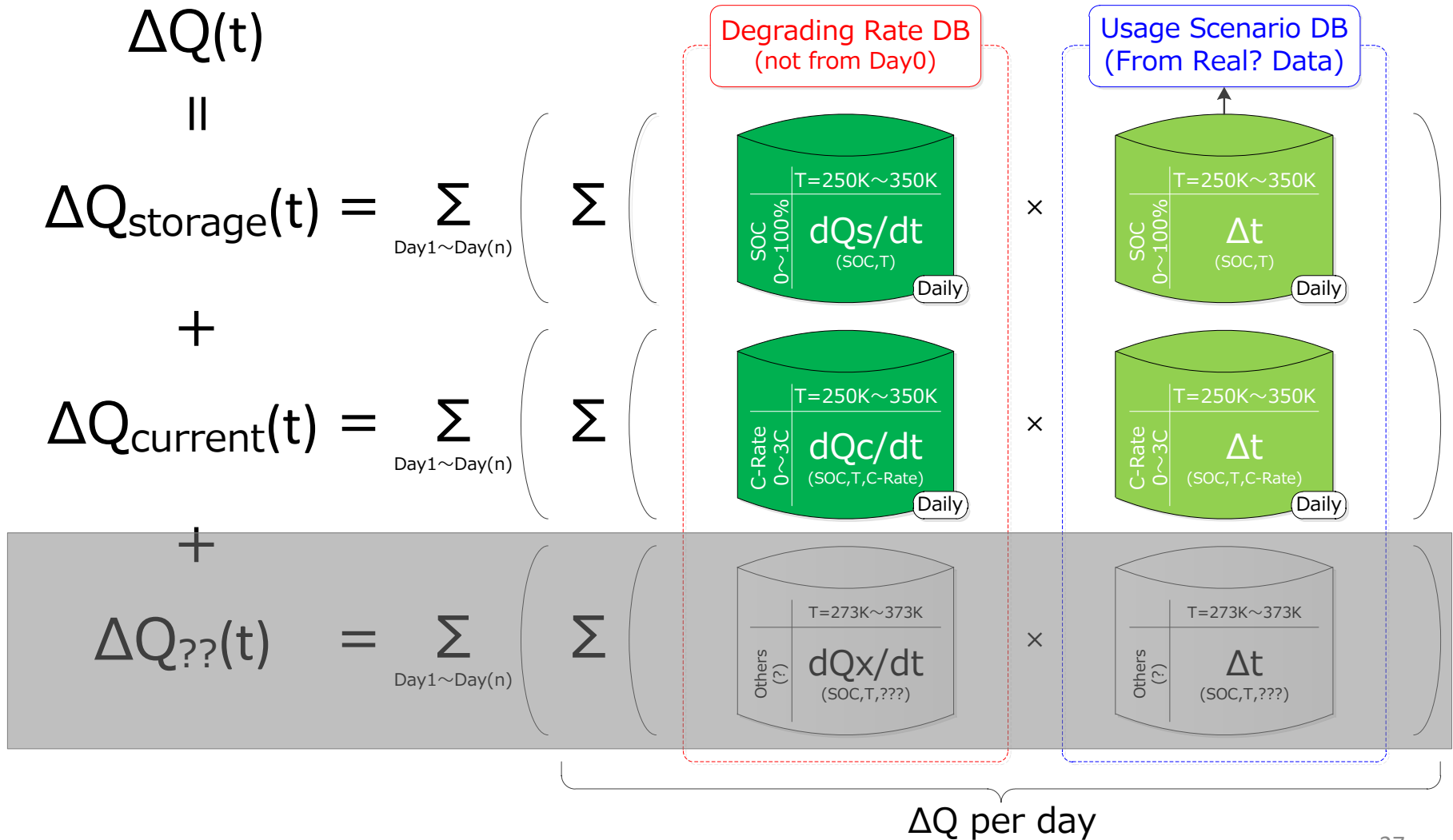


容量減少速度表 (1C)

各条件毎に表を作成して、データベース化

	...	20	25	...	50°C
SOC 0-100			0.026		
SOC 65-85			0.015		
SOC 45-65					
SOC 70					
SOC 70					

$\Delta Q(t)$ Estimation Model



C-rateに対する補間法の検証(1/3)

劣化速度DBの作成基とは別の実験データを用い、同条件下における劣化を推定し、推定値と実測値を比較することで検証とした。

(再掲)補間のもととなる実験データ

	C-rate	SOC	温度
保存試験	C-rate=0C	SOC=100% SOC=90% SOC=70%	25℃ 50℃
サイクル試験	C-rate=1C	SOC=5-25% SOC=25-45% SOC=45-65% SOC=65-85% SOC=0-100%	25℃ 50℃

検証に用いた実験データ

	C-rate	SOC	温度
サイクル試験	C-rate= 0.3C, 2C	SOC= 0-100%	45℃

C-rate以外の補間法は、
SOC:【線形】
温度:【アレニウス】
経過日数:【累乗】
にて固定した。

劣化速度DB作成の概念図。

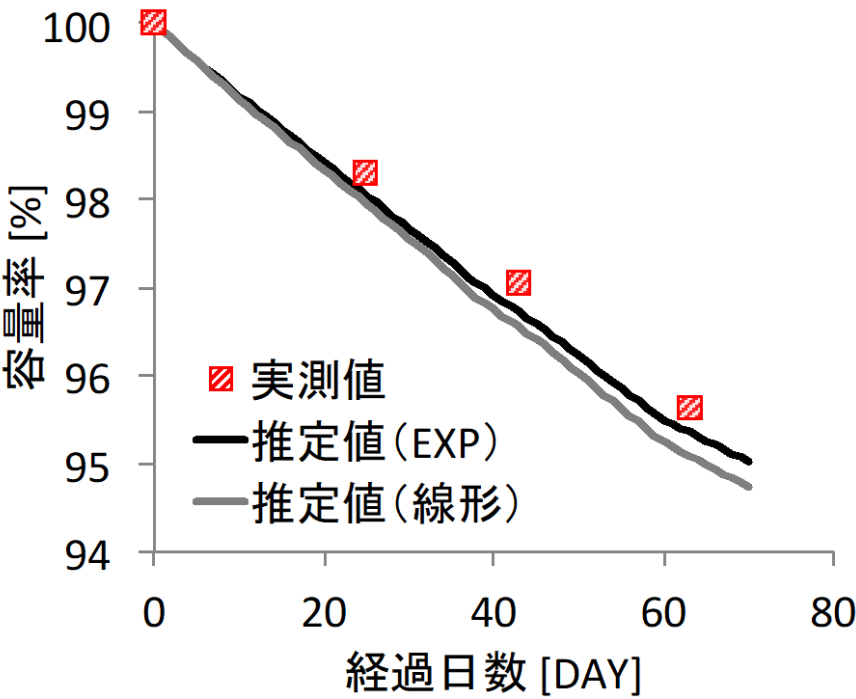
保有している実験データを補間することで、評価したい電池使用環境における劣化速度を算出する。

[illegible]

C-rateに対する補間法の検証(3/3)

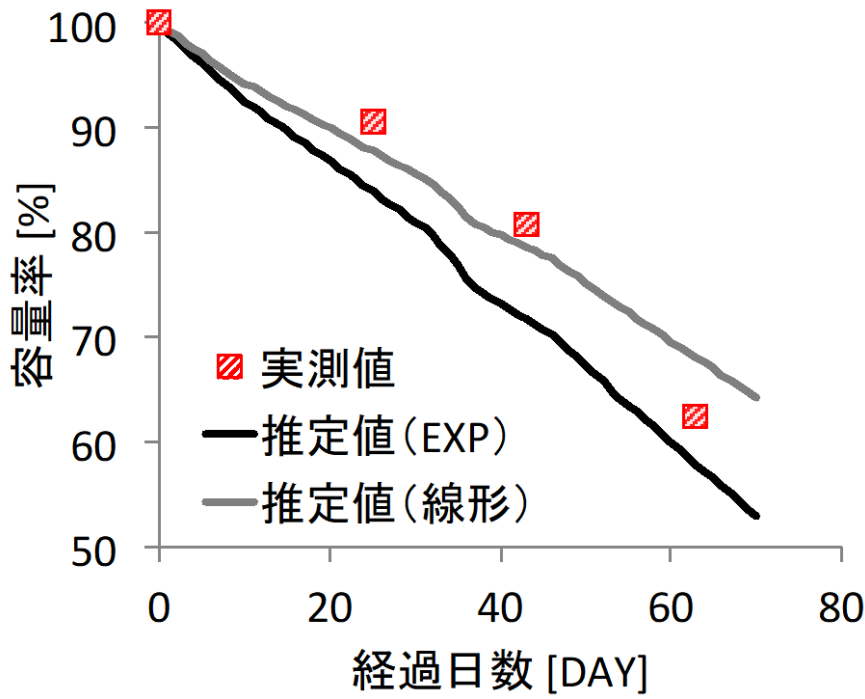
補間法および劣化推定手法を用いて劣化を算出し、推定値と実測値を照合した。

【0.3C、SOC範囲=0~100%、温度45℃】
における推定結果



経過日数		0	25	43	63
誤差 [%]	EXP	0.0	-0.3	-0.3	-0.3
	線形	0.0	-0.4	-0.5	-0.6

【2C、SOC範囲=0~100%、温度45℃】
における推定結果

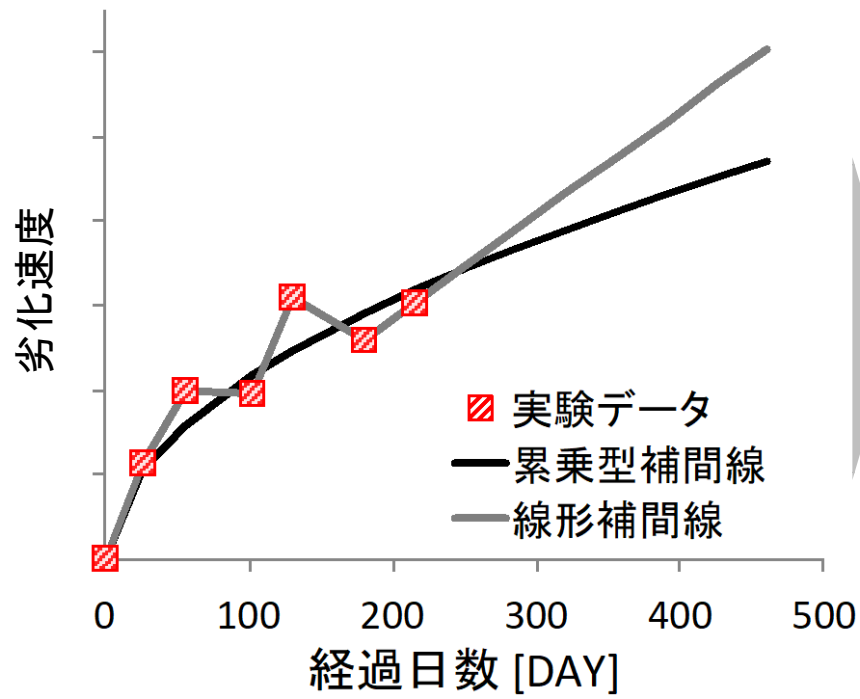


経過日数		0	25	43	63
誤差 [%]	EXP	0.0	-7.4	-11.2	-7.3
	線形	0.0	-3.2	-2.7	-9.0

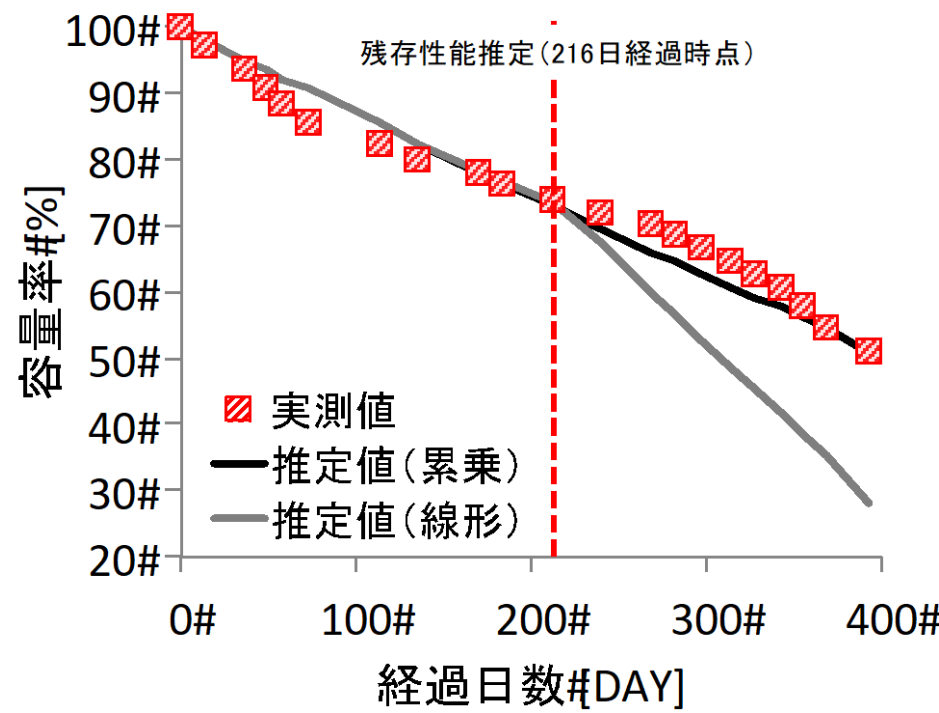
②-2 経過日数に対する補間法の検証

補間法および劣化推定手法を用いて劣化を算出し、推定値と実測値を照合した。

補間結果



推定結果

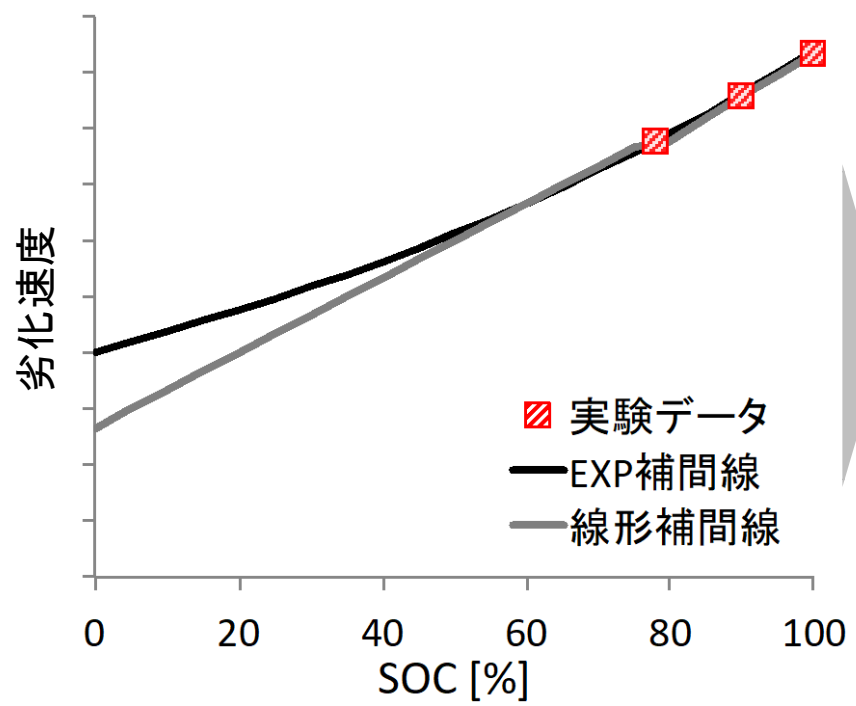


経過日数	240	269	282	297	313	327	342	355	368	393
誤差 累乗	-3.4	-6.4	-5.9	-6.3	-6.1	-5.5	-4.8	-2.7	0.1	-0.3
[%] 線形	-6.5	-15.1	-17.4	-21.1	-24.8	-27.7	-31.1	-33.3	-35.5	-45.1

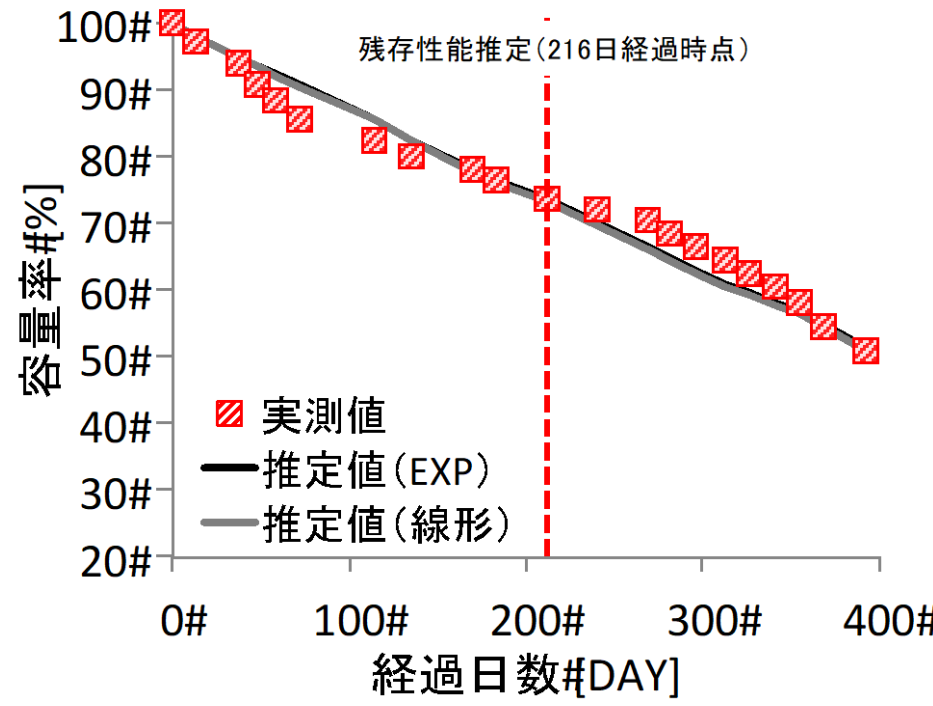
SOCに対する補間法の検証

補間法および劣化推定手法を用いて劣化を算出し、推定値と実測値を照合した。

補間結果



推定結果



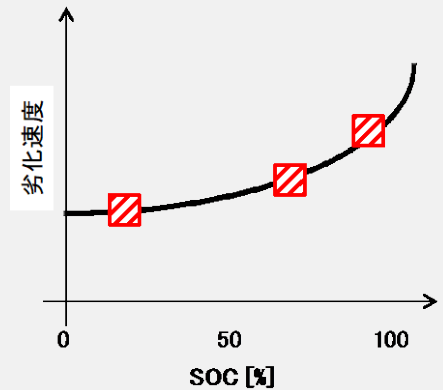
経過日数		240	269	282	297	313	327	342	355	368	393
誤差 [%]	累乗	-2.8	-5.8	-5.3	-5.6	-5.4	-4.8	-4.0	-2.0	0.9	-0.5
	線形	-3.4	-6.4	-5.9	-6.3	-6.1	-5.5	-4.8	-2.7	0.1	-0.3

補間法一覧(データ蓄積により適宜更新)

使用条件パラメータ(SOC, time, Temp, C)それぞれに対して同検証を行った結果、以下の補間法を適用している。

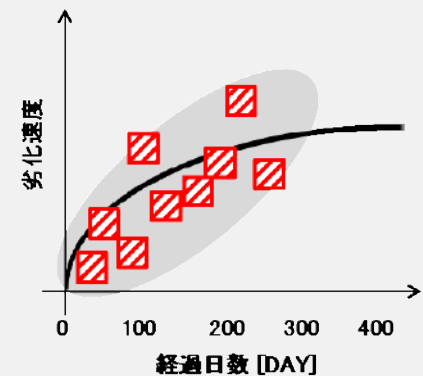
SOC

EXP型にて補間する
($y=A*\exp(B*x)$)



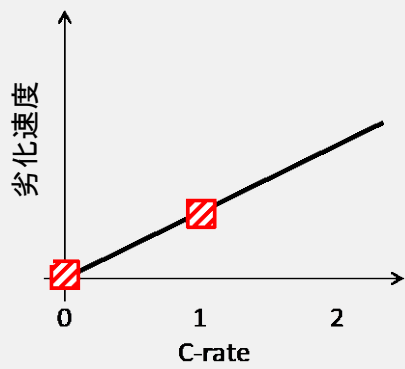
経過日数

保有している実験データにスムージングを施したのちに、累乗型($y=A*x^B$)で補間線を導出する



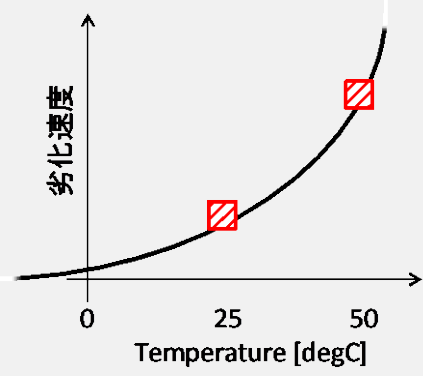
C-rate

線形で補間する



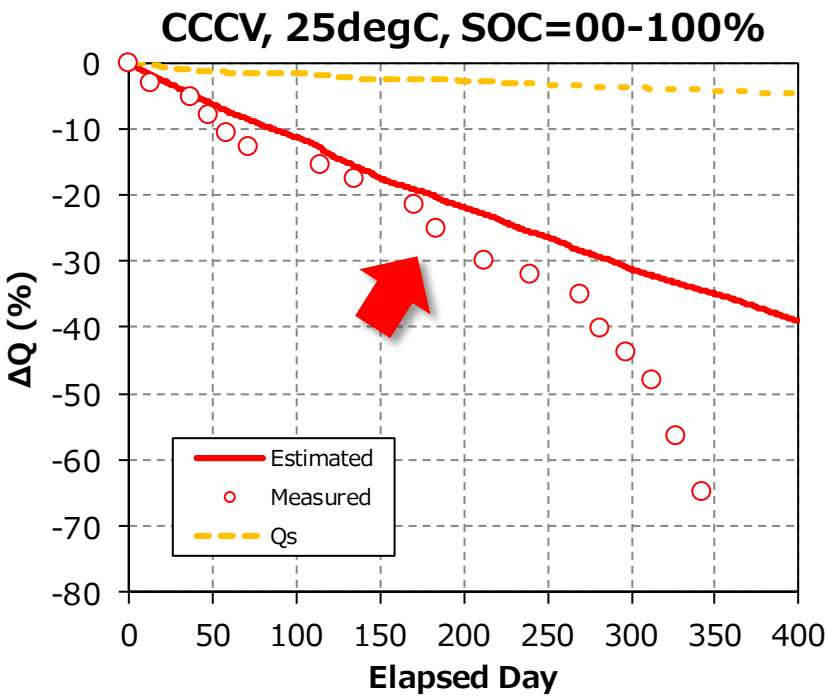
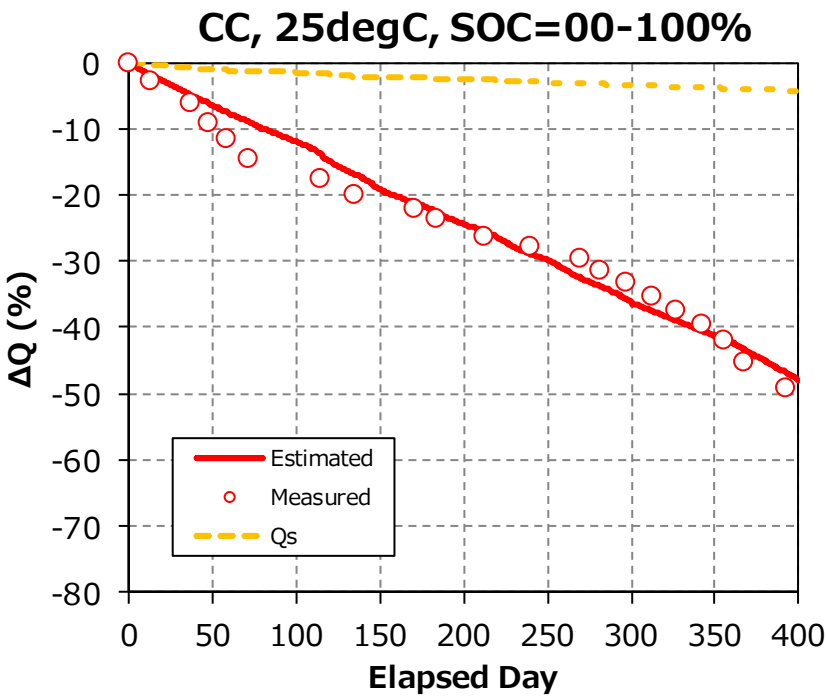
温度

アレニウスの法則によって補間する



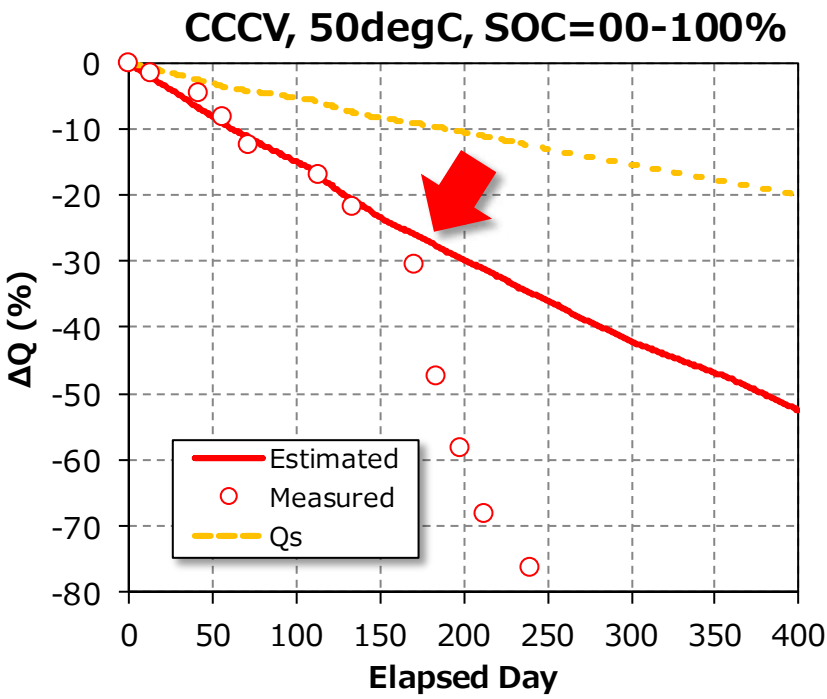
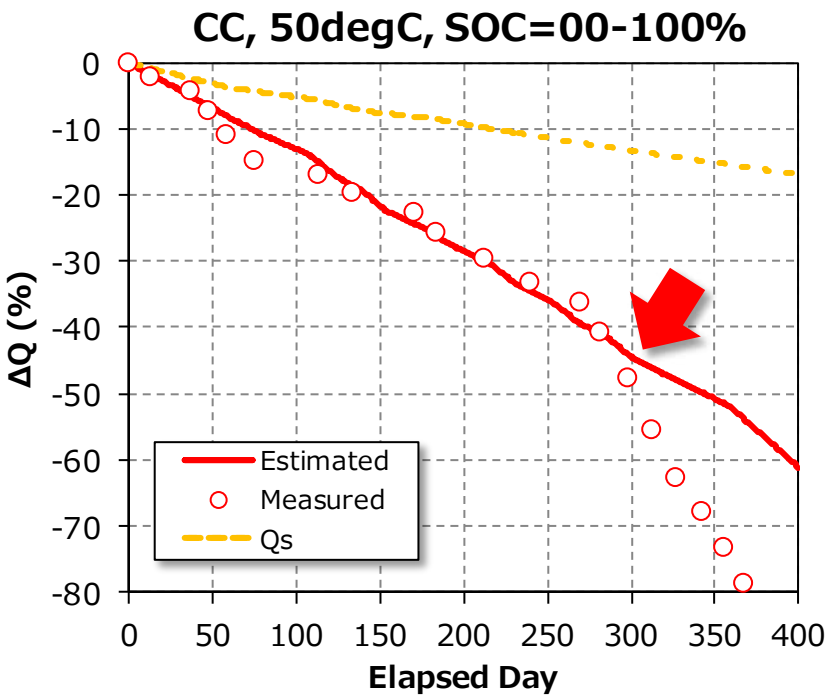
■ 検証①：25℃、充放電サイクル試験の再現

異常劣化（トリガーポイント）が始まる以前までは、
良い一致が得られた。



■ 検証②：50℃、充放電サイクル試験の再現

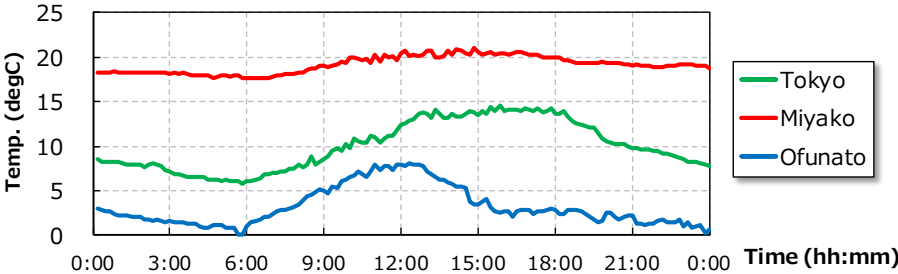
異常劣化（トリガーポイント）が始まる以前までは、
良い一致が得られた。



■ ケーススタディ：一般家庭で3kWhの蓄電池を使用時。

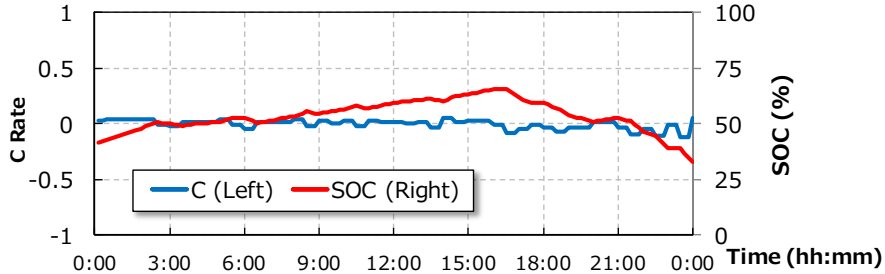
以下のような使用パターンを劣化量計算のインプットデータにした。

Temperature
(1st,11th,21st Day of Each Month)



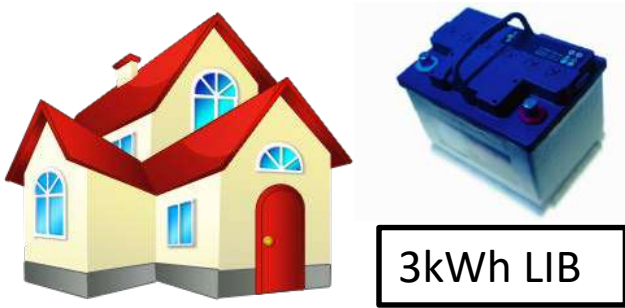
+

Operation Data
(House Use)

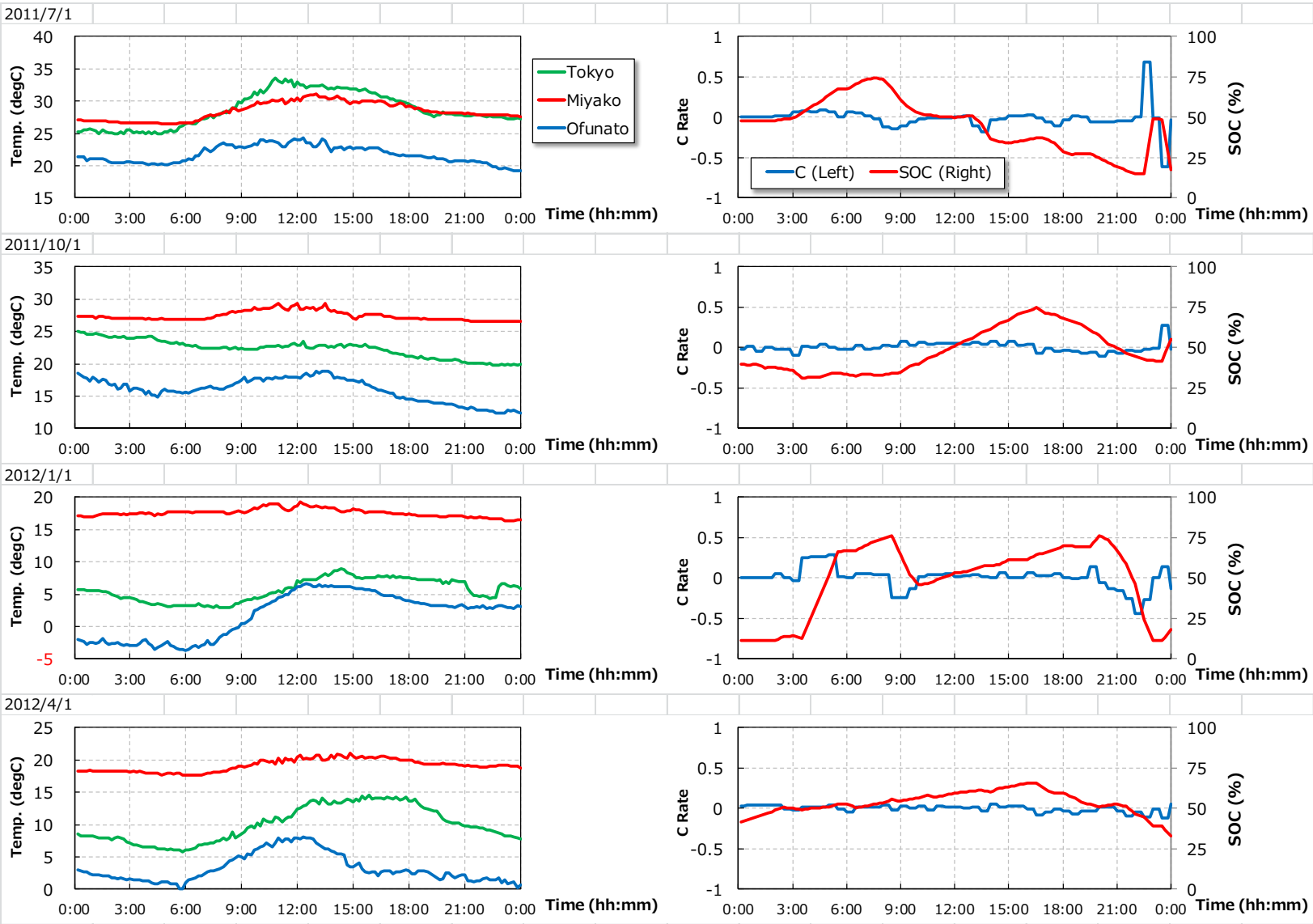


Data Source:
[Japan Meteorological Agency Web Site](#)

Data Source: Real Operating Data (@Private House)

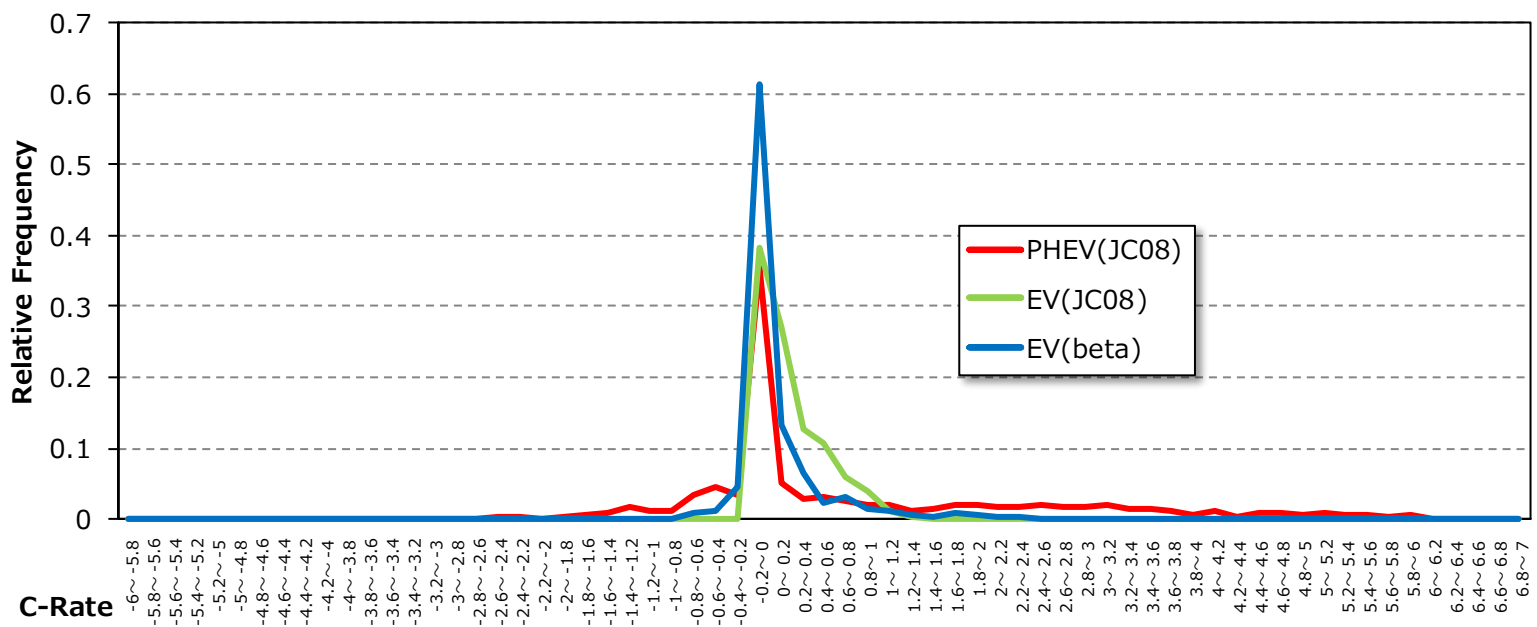


■【参考】使用データ例：気温と、使用パターン



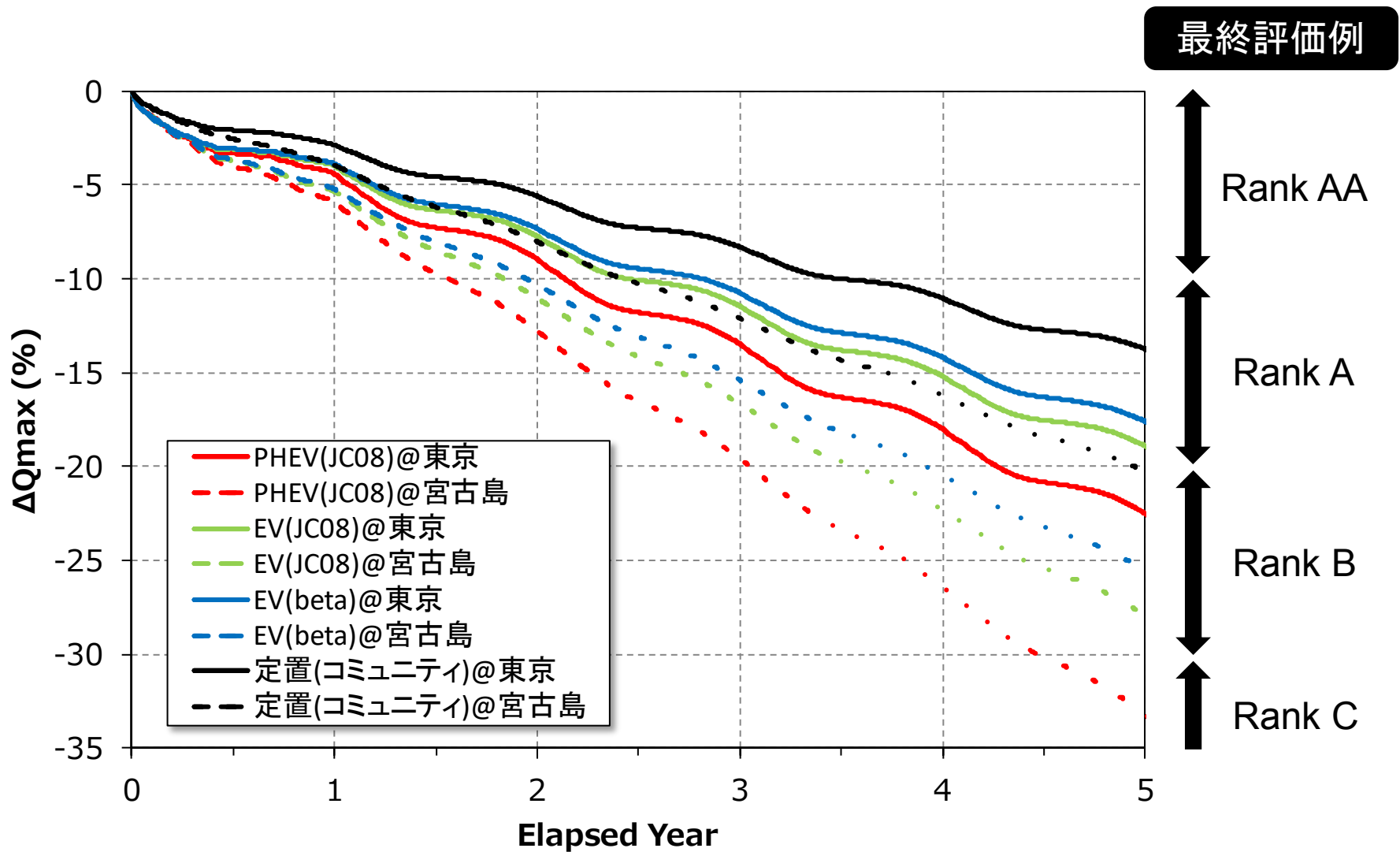
蓄電池のSOC範囲、Cレート条件

	PHEV (JC08)	EV (JC08)	EV (beta)	コミュニティ 定置
最大SOC [%]	100	92	92	85
最小SOC [%]	44	42	42	15
最大放電Cレート [C]	6.9	1.3	4.1	0.1



※定置用は、ヒストグラム表示を省略している。

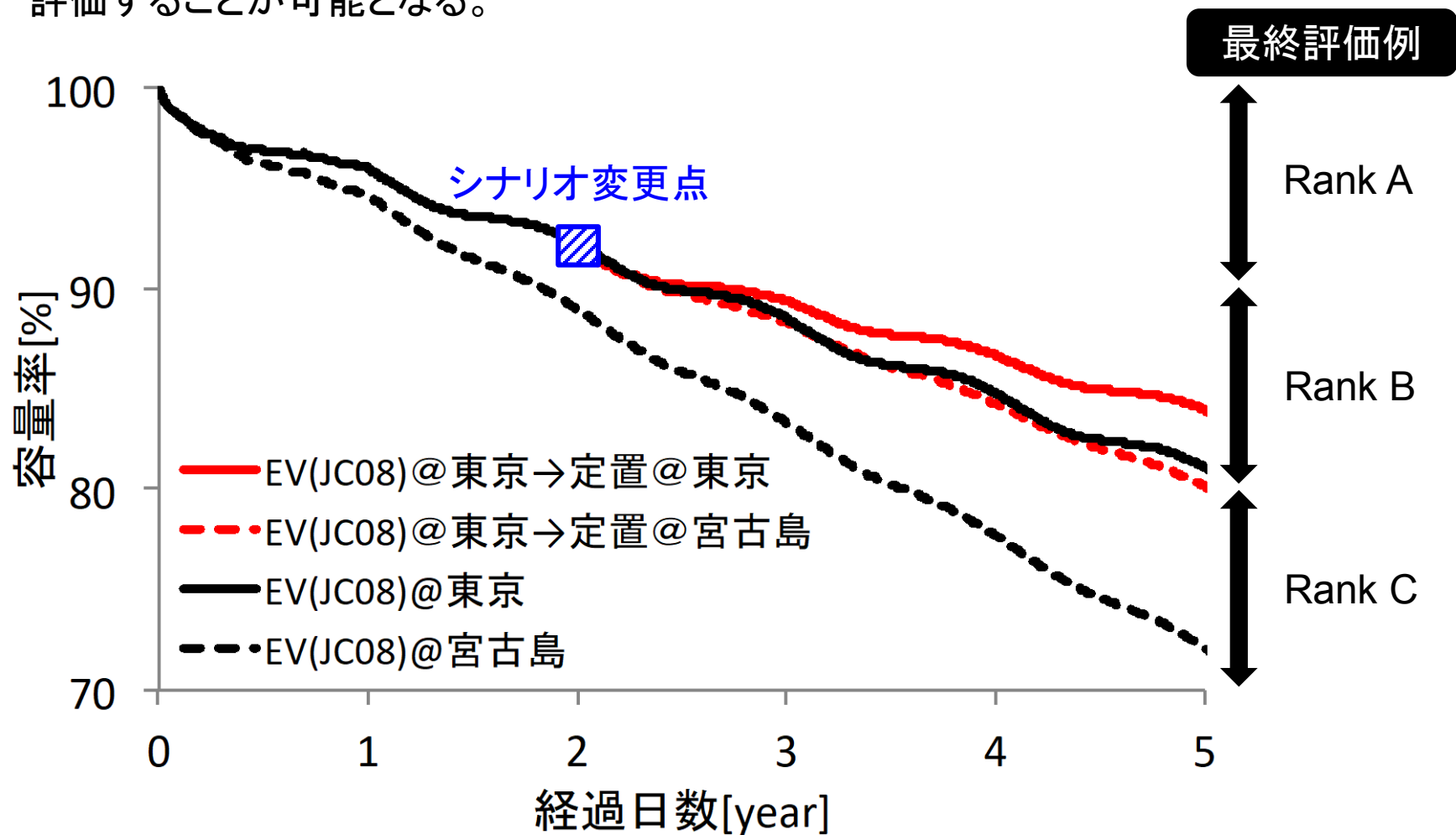
■ 5年間の劣化予測例（※18650サイクル試験データ使用）



年間平均気温：16℃@東京、24℃@東京

※周期的な変動は、気温の季節変動に起因する。

適用結果を以下に示す。
右に示したような評価軸を設定することで、将来時点における電池性能を定量的に評価することが可能となる。



* 周期変動は、気温の変動に起因する

②-3 充放電シミュレーションを用いた電池評価モデル(詳細)

劣化のモデル化

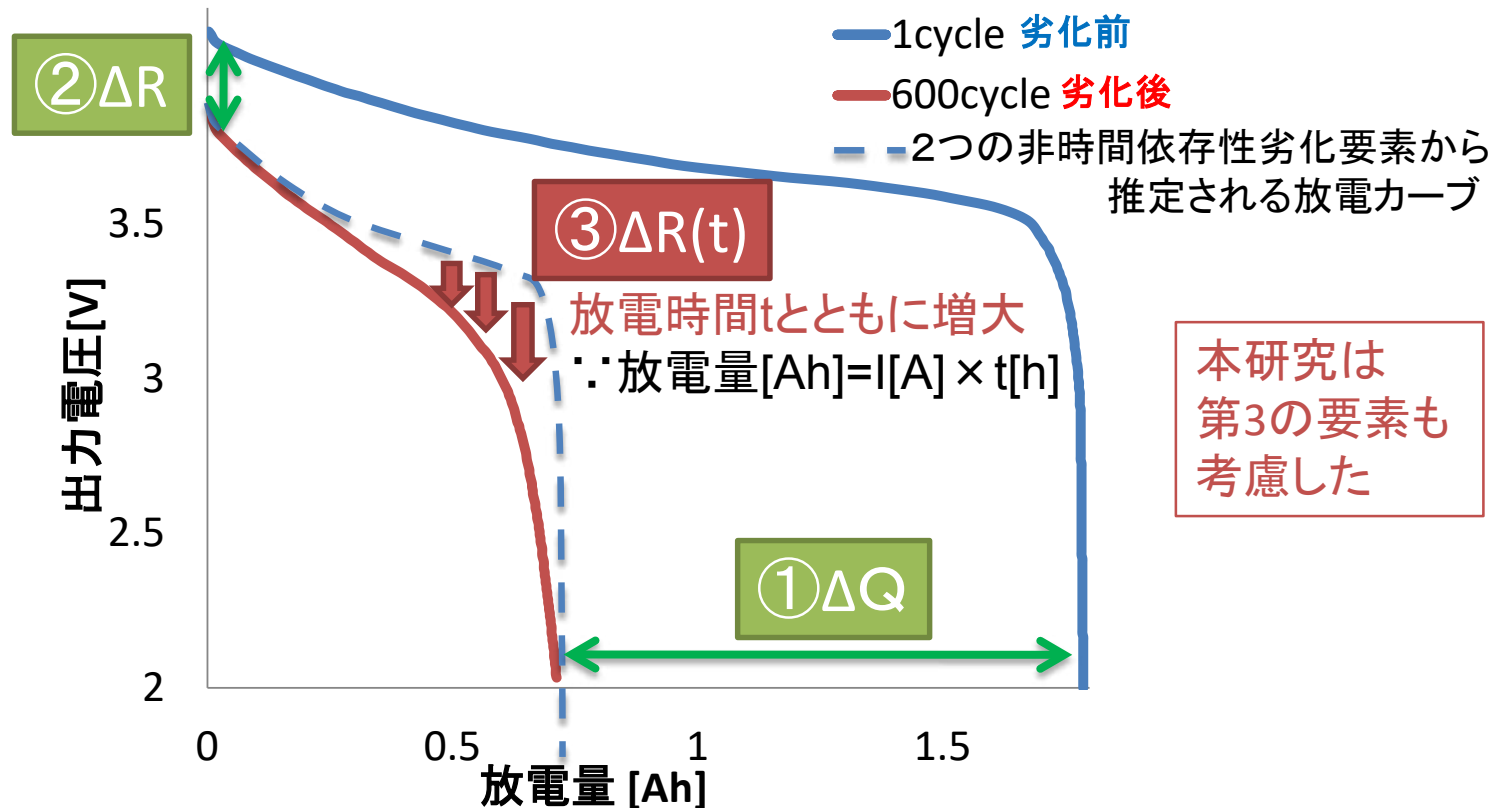
実験データによる検証:「時間依存性劣化」の発見

実験データ: 正極 LiCoO_2 , 負極グラファイト, 25°C , $1\text{C}^{\ast 1}$ 定電流でのサイクル劣化 $^{\ast 2}$

➤ ①容量減少 ΔQ , ②内部抵抗増加 ΔR 以外の劣化が観察される

※1: $1\text{C}=1$ 時間で満充電から完全に放電し終わる放電電流値(放電レート)

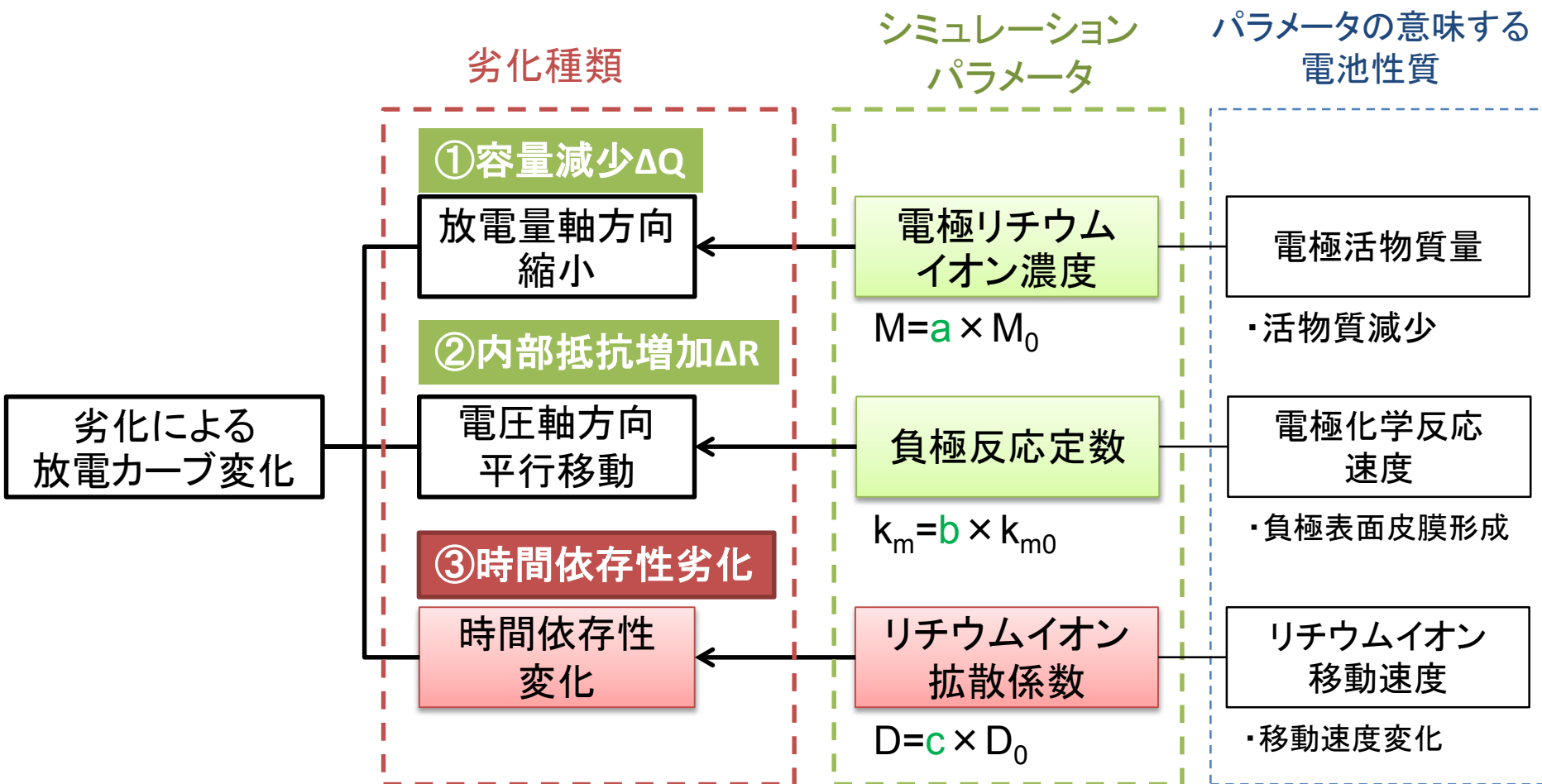
※2: 満充電→空になるまで放電→満充電を1cycleとし, cycle数を増やした時の電池の劣化



データ元: P. Ramadass et al., *Journal of Power Sources*, vol. 112 (2002) 606–613

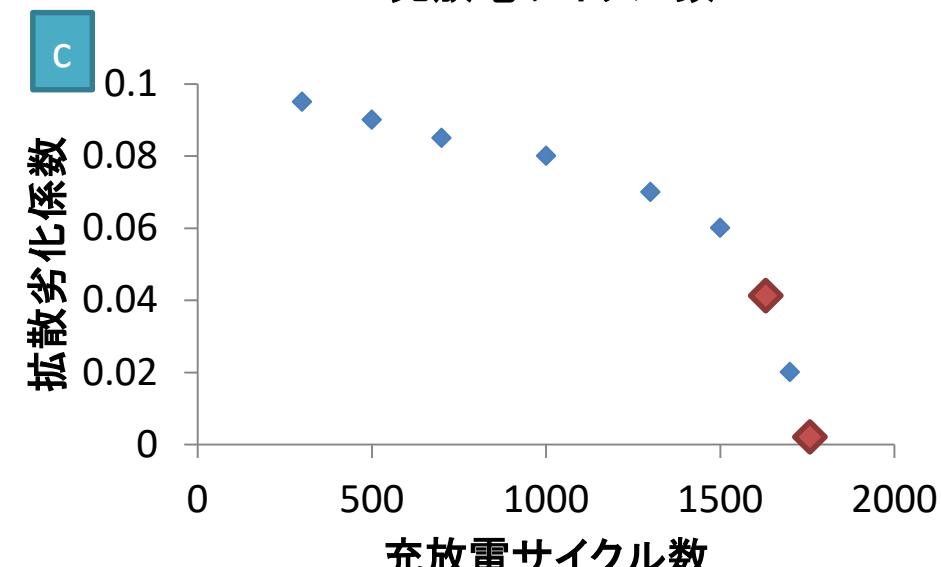
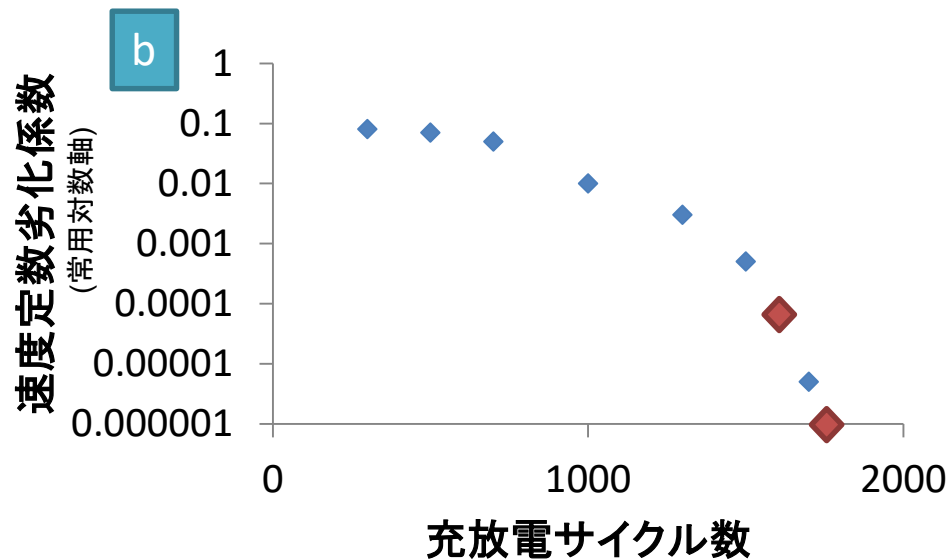
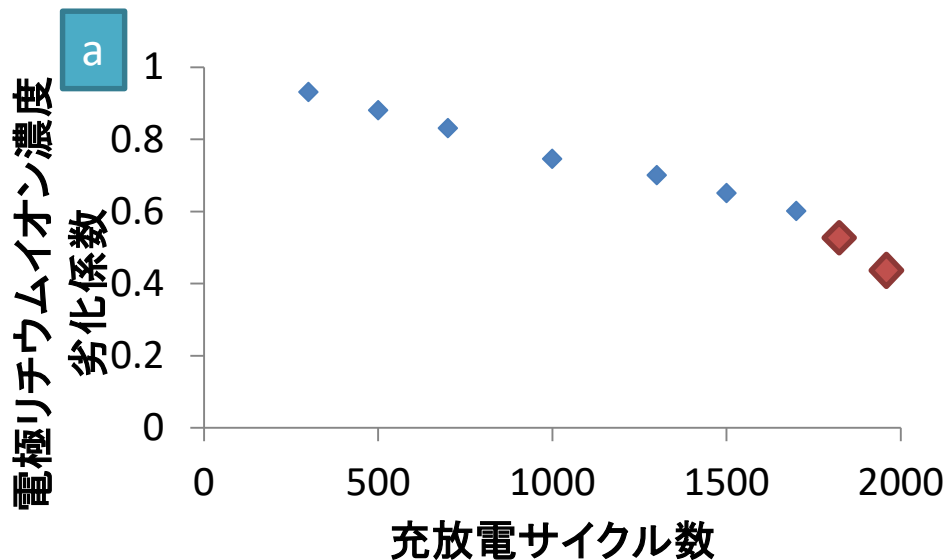
劣化のモデル化

劣化と対応する第3のシミュレーションパラメータ



充放電シミュレーションの検証 劣化後電池性能の再現

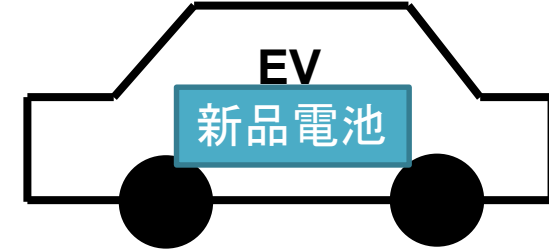
3つ劣化係数減じることにより,劣化の進行を再現



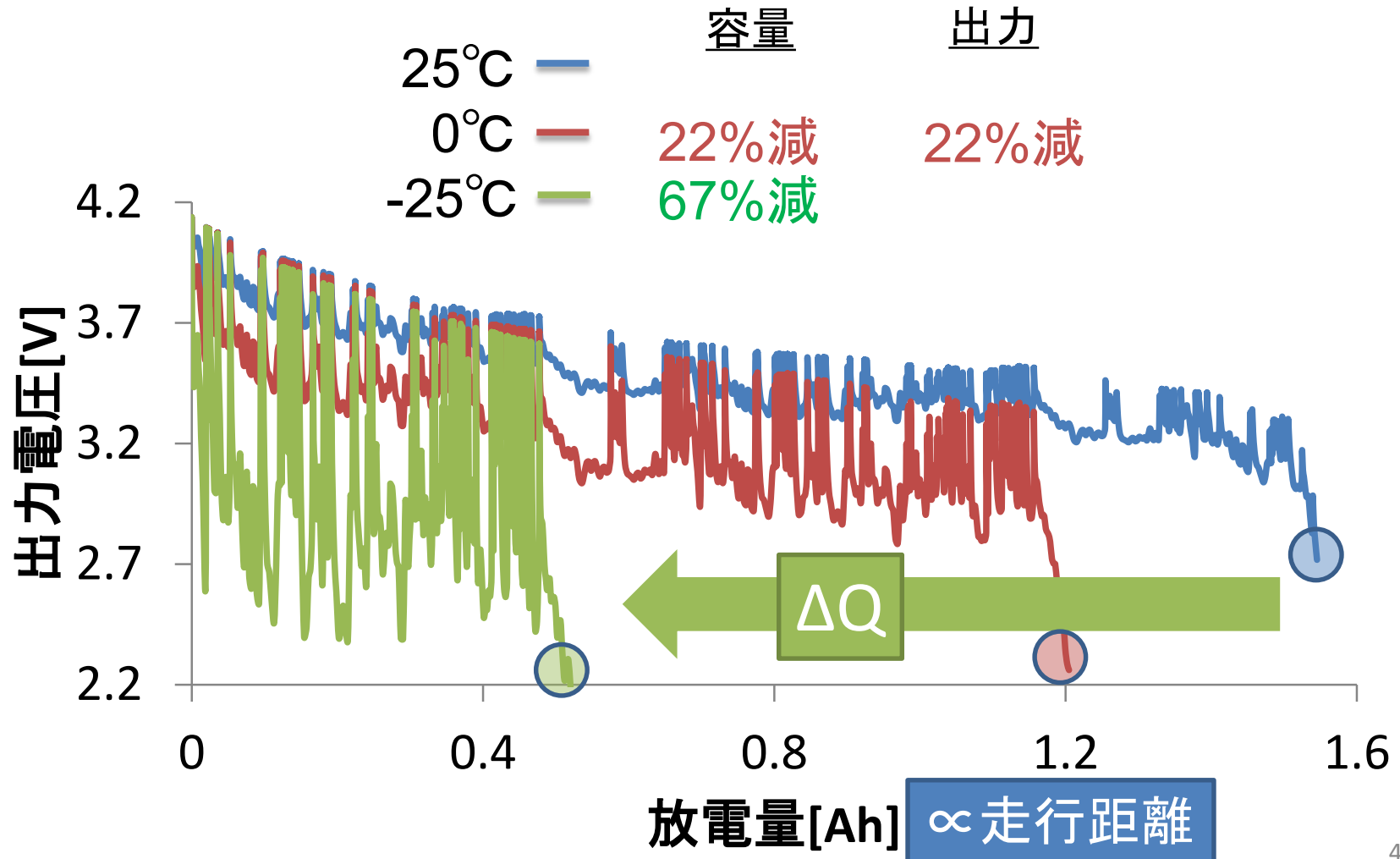
劣化の予測に使える

*「18650型」新品電池

車載用電池の性能評価(新品*)

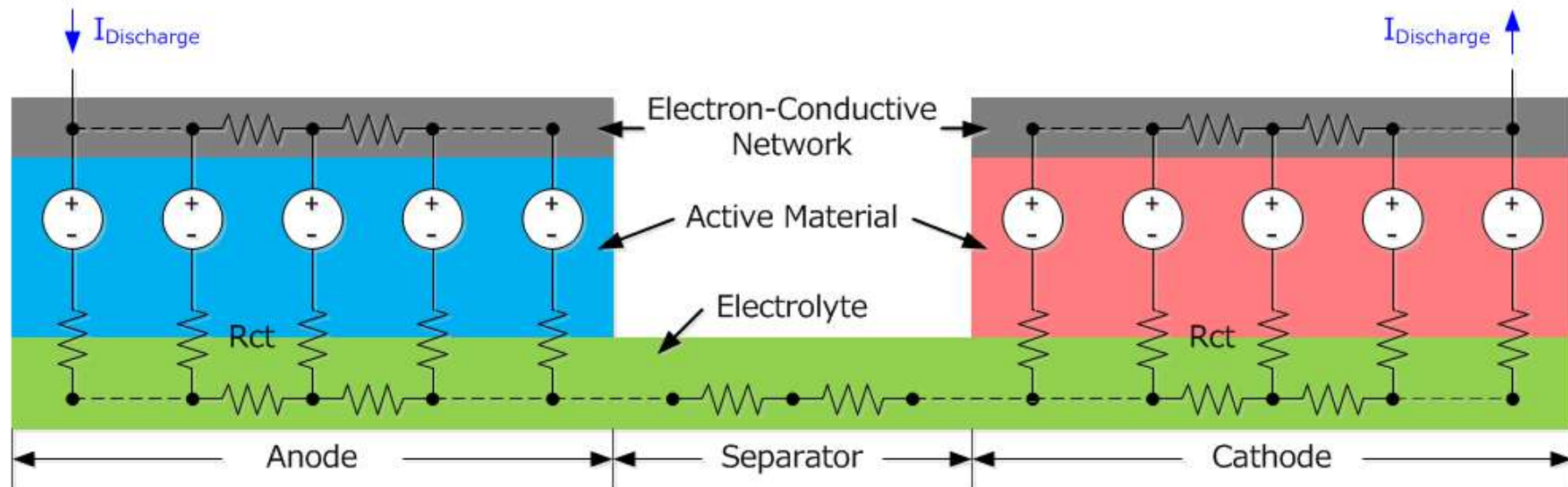


温度が低いほど、電池性能が低下し、走行可能距離が短くなる

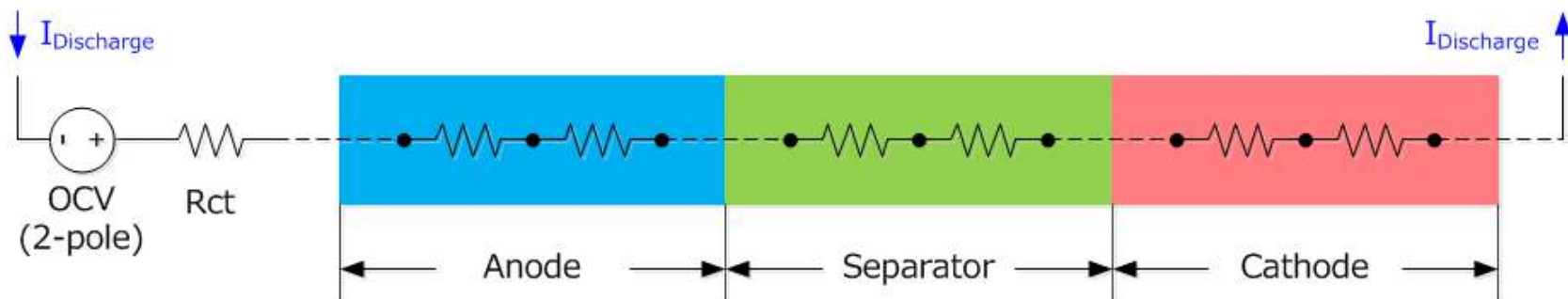


■ シミュレーションモデル

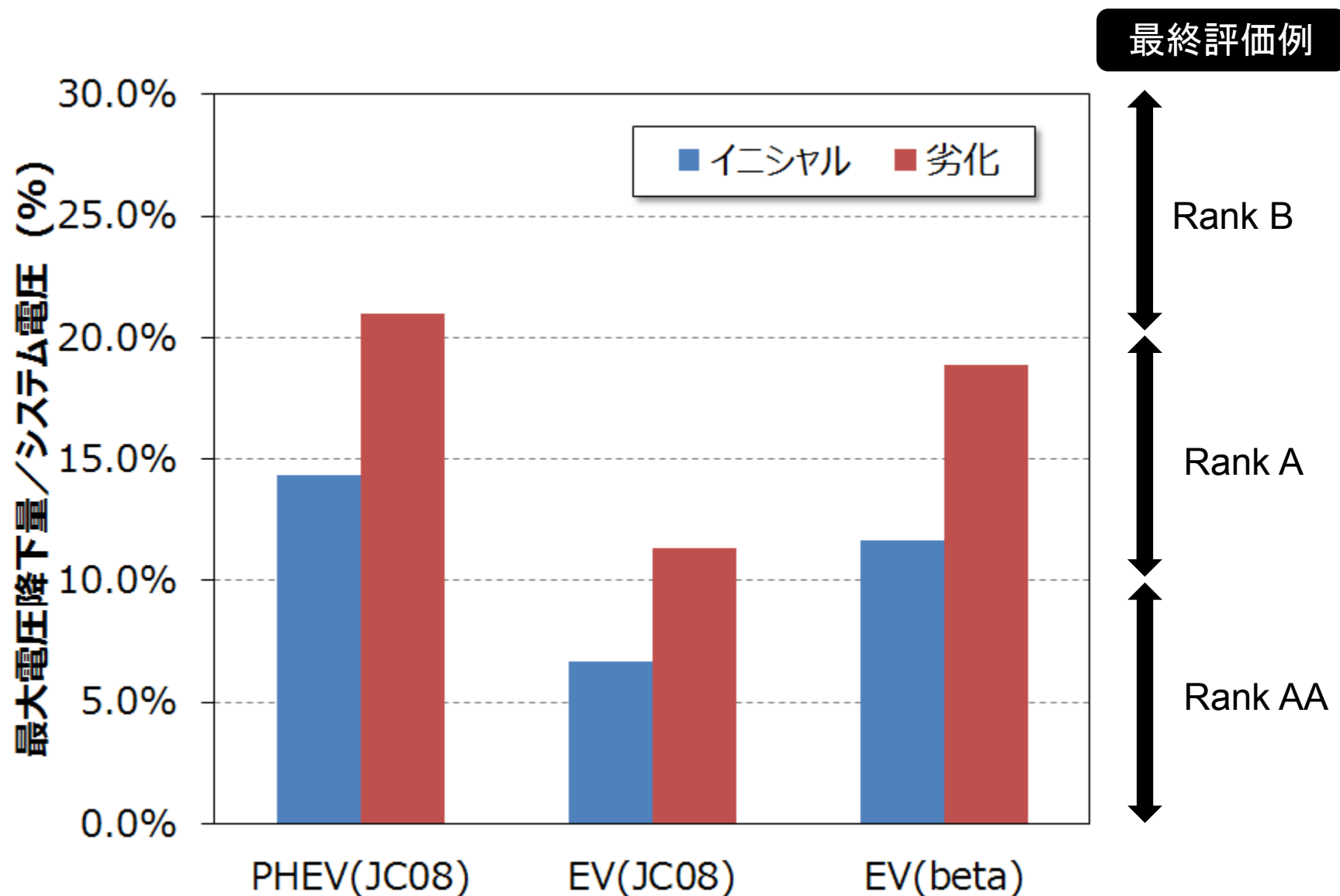
○ 標準モデル



○ 簡素モデル（今回は省略）



■ 出力劣化評価



3.まとめ

1. 昨年開発した蓄電池の残存性能評価モデルをデータ拡充とともに拡張した。そのために必要な以下の要素を開発し継続した信頼性向上を図っている
 - － 車載電池利用履歴からの電池評価法
 - － 小型充放電実験結果に基づく劣化速度データベース構築法
 - － 劣化速度および使用パターンに基づく、残存性能評価法
 - － 充放電シミュレーションの簡易化および改良により、様々な用途での現在性能を詳細に評価するモデルの構築法
2. 性能評価モデルに基づき、容量と出力性能をABCDで表示する、評価指標案を作成した。本表示モデルは国内他企業も同様のアプローチを示している。
3. 今後は、引き続き実験データの拡充による信頼性向上や、自動車用電池の評価への適応や、個体誤差の評価、更には走行中データに基づく評価法の開発を進めていく

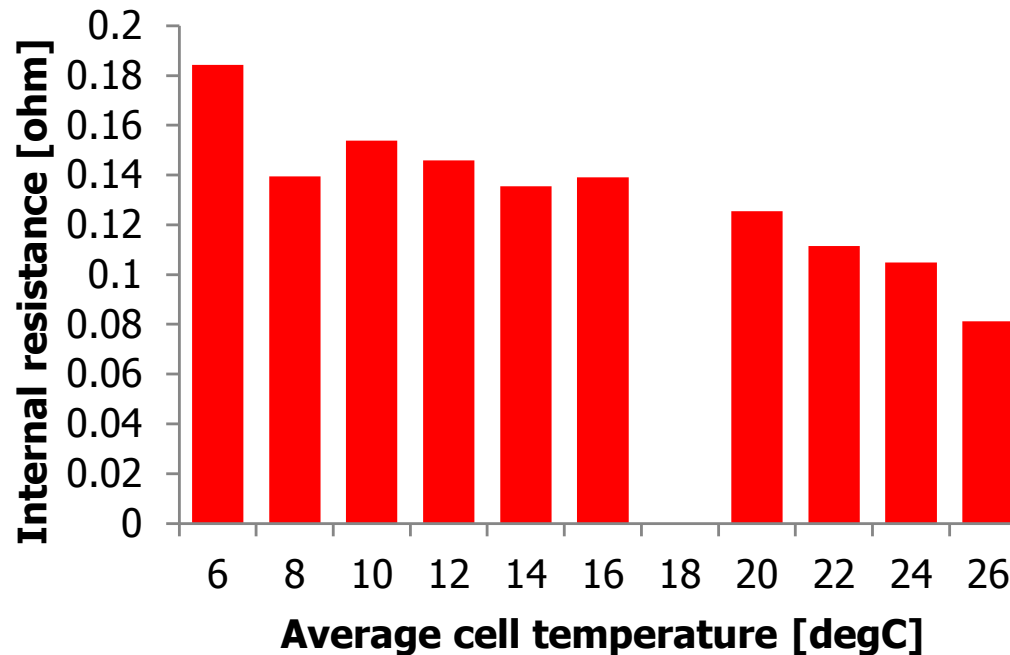
Appendix

②-1.車載用リチウムイオン電池の性能評価法のケーススタディ 内部抵抗評価法の妥当性の検証 (2/2)

R

評価結果と既存研究の内容とが合致

2011年2月におけるセル内平均温度別内部抵抗



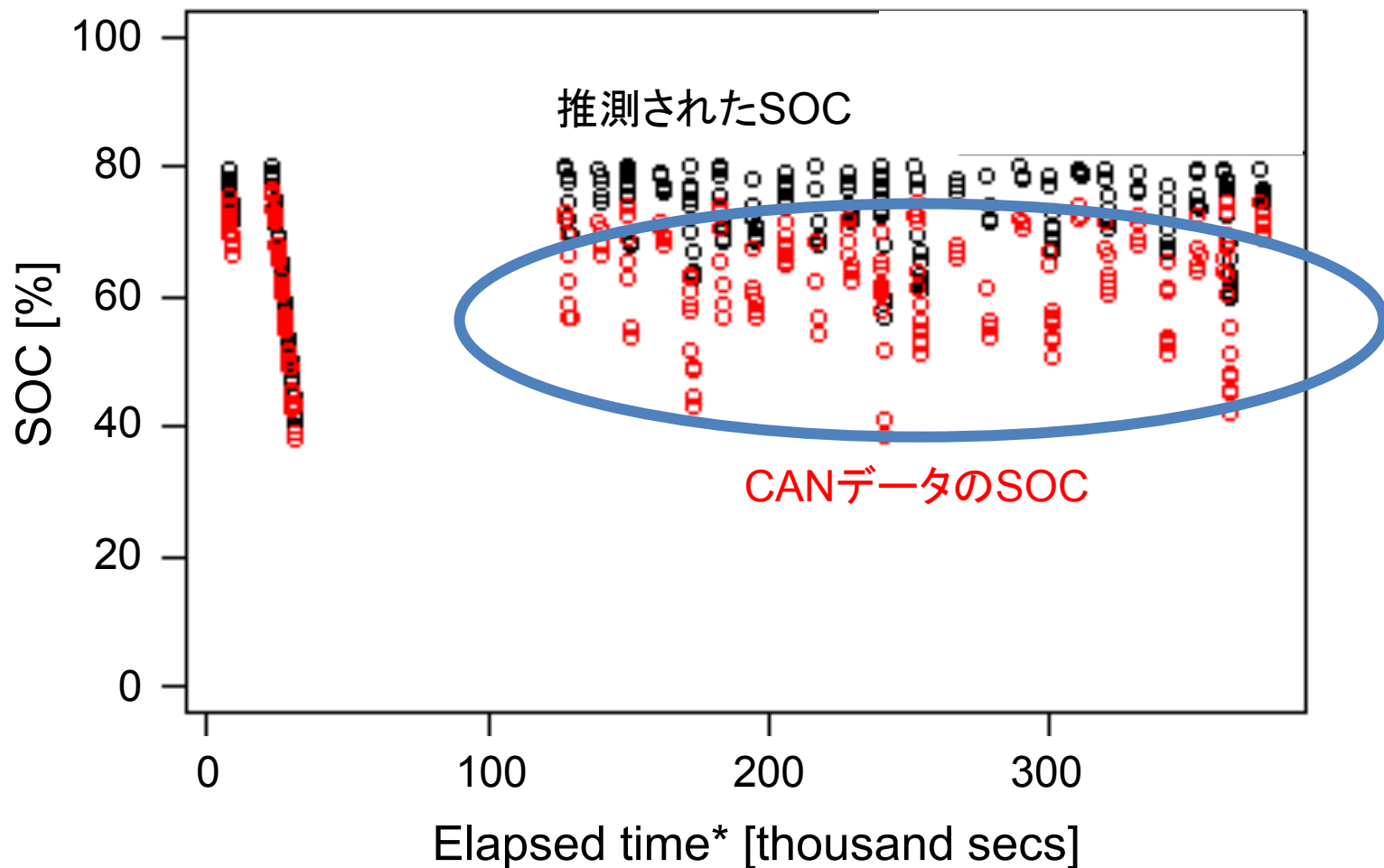
温度が低いほど
内部抵抗が
大きい

容量評価法の課題

Q

推測したSOCとCANデータのSOCに乖離

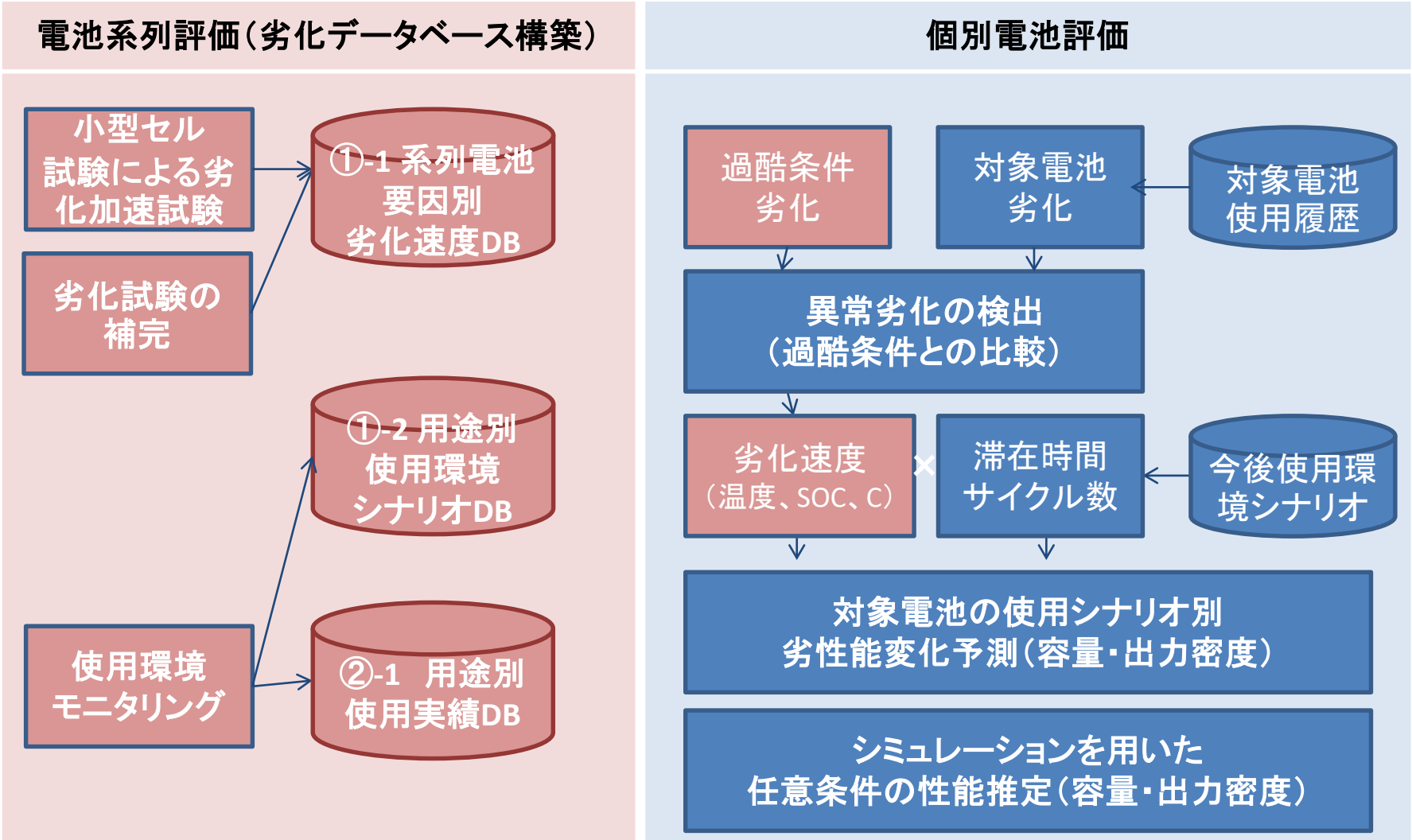
フィルタリングされた走行データの



* 駐車中の時間は除く

車載蓄電池残存性能評価モデルの流れ

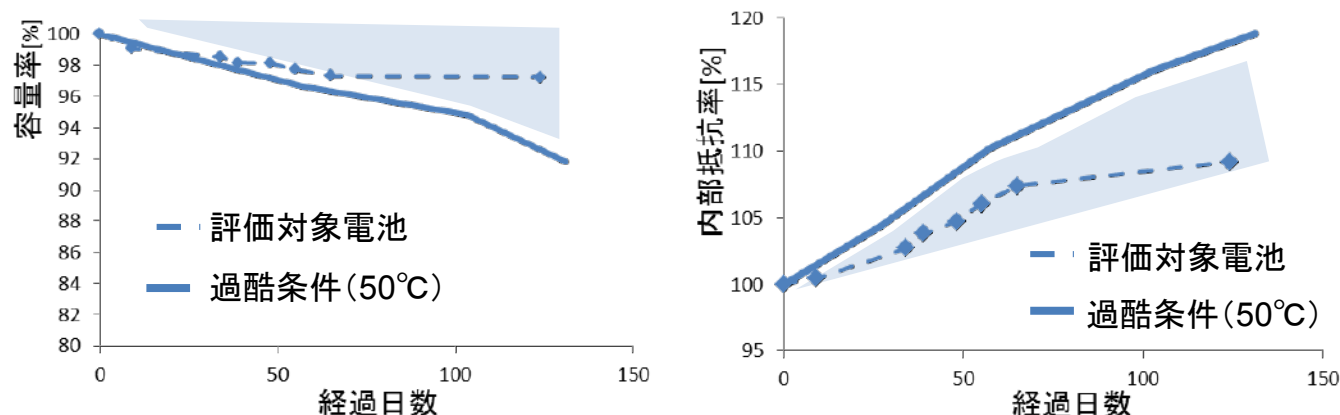
現時点までの、詳細電池分析、小型充放電試験、走行試験の結果を組み込んだ電池評価モデルを作成した。評価法の全体の流れを図に示す。



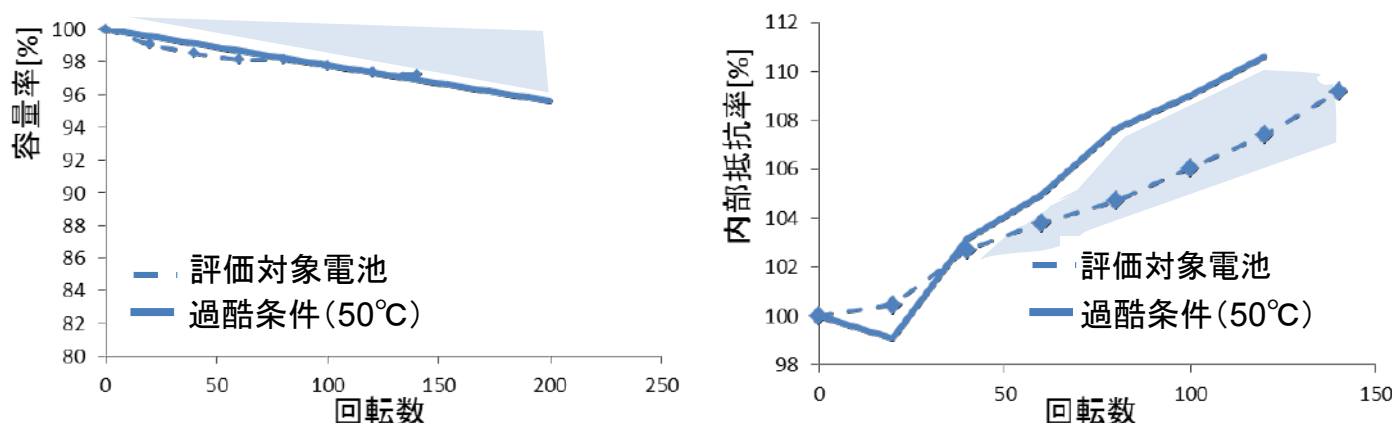
現在性能評価例(異常劣化の診断)

評価対象電池に異常な劣化は起きていない

保存劣化させた電池との比較



サイクル劣化させた電池との比較



※保存劣化させた電池の劣化条件: 電圧4.2V

※サイクル劣化させた電池の劣化条件: 左(SOC帯域0-100%), 右(SOC帯域65-85%)

■ 応用イメージと、今後の展開

	Battery Manufacture	Application Manufacture	3R Use Vender or Used Market	End User
Product ID	◎	○	○	△
Material	◎	△Partially known	△Searchable	×
Dimension Data (Lx,S,r0,a)	◎	△Typical Data (from papers)	×	×
Indirectly Measurable? Data (Dx, Cx, i0, ε, t ⁺) (σx, kx, Rx)	◎	△Typical Data (from papers) & Optimize w/ Partially Measured Data	×	×
Directly Measurable Data (SOC-OCV, Qmax, R)	◎	△Measurable	△Measurable	×
Operating Plan	○	◎	△Selectable	△

Support these parameters by using
Electrochemical Model & Parameter Optimizing Technologies