

宇宙機搭載リチウムイオン二次電池の内部状態  
推定による異常検知に関する研究

田中 康平

博士（工学）

総合研究大学院大学

物理科学研究科

宇宙科学専攻

平成28（2016）年度



博士論文

宇宙機搭載リチウムイオン二次電池の  
内部状態推定による異常検知に関する  
研究

田中 康平

(学籍番号：20141101)

指導教員 福田 盛介

2017年3月

総合研究大学院大学 物理科学研究科 宇宙科学専攻

## 要旨

The purpose of this study is to estimate the internal condition changing of satellite-borne batteries with House Keeping data (HK data) such as voltage, current and temperature. For the satellite-borne batteries, detection of the internal condition is very important to realize long term operations in orbits. However, it is difficult to estimate deterioration of the battery just by monitoring the HK data so that the internal degradation can directly be detected. Thus, it is necessary to estimate the deterioration of the batteries by analyzing the HK data in some sophisticated manners. Furthermore, it is important for the long term operations to detect signs of internal short circuits, which prevent continuation of the operation. In recent years, 'passivation' becomes to be required for the satellite-borne batteries. The passivation means that we have to assure safety of the satellite-borne batteries even after the operation is over. However, it is an issue that there is no indicator to judge whether the batteries after the end of operation are safe or not. Therefore, we have to solve two subjects for the long term operation. One is to establish a method to estimate the internal condition of the satellite-borne batteries. Another is to understand the internal condition changing of the battery through AC impedance to detect the condition of the satellite-borne batteries. To understand the internal condition of the batteries, we focus on AC impedance. The AC impedance is defined as the frequency domain ratio of the voltage to the current. We calculate the AC impedance at a low frequency area using the HK data because the sampling time of the satellite is very slow. To calculate the AC impedance at low frequency, we focus on a method with load current changing or with differential capacitance. The differential capacitance is defined as the ratio of the differential capacity [Ah] to differential voltage [V]. We have found that the differential capacitance is associated with the AC impedance at extremely low frequency in each state of charge (SOC). For this reason, the differential capacitance reflect diffusion of lithium-ion at each electrode. Since it is considered to reflect the diffusion condition in active materials especially, we can understand not only the true SOC but also the internal condition of the battery cells with the differential capacitance.

We try to understand the internal condition changing of the batteries of 'REIMEI' satellite, which was developed by JAXA and was successfully launched in 2005. Ten years has passed after the launch of REIMEI, and the batteries experienced 55,000 cycles for charge and discharge. To estimate the changing of the internal condition, DC resistance is calculated from the HK data in general. The calculation is carried out using the data at the timing of switching between charging and discharging. However, the DC resistance has no remarkable change though the batteries are operating over 10 years in the orbits. Then, we try to calculate the AC impedance data from the HK data. The AC impedance is normally measured using an impedance analyzer within a frequency range of 10 kHz to 10 mHz. On the other hand, the sampling time of satellite is very slow; in the case of REIMEI, the sampling time is 1/8 Hz. It is of course impossible to calculate the impedance beyond the sampling time. Thus, we calculate the AC impedance at low frequency, such as 10 mHz, using the data when the discharge current is changed. By comparing with the impedance of the cells which were stored on the ground, it is found that the AC impedance can be calculated successfully from the HK data. Furthermore, the AC impedance increases constantly after ten years of the operation even though the DC resistance is not changed. Therefore, we found not only a method to estimate the state of satellite-borne battery, but also have found that the AC impedance is useful to estimate the internal condition even in the low frequency.

In the current spacecrafts sampling frequency for HK data are like 1 Hz or so.

Thus, the AC impedance can be similarly calculated for other satellites as well in the same method, since the AC impedance could be calculated even for REIMEI satellite which the sampling frequency is very low. To understand the characteristics changing of the AC impedance, we execute some experiments on the ground. They are charge and discharge cycling tests with several temperature conditions. Especially, we tried to predict the internal short circuit through the AC impedance. It is agreed that high rate charge at low temperature accelerates the internal short-circuit caused by lithium plating on negative electrodes. The exclusive force among the Li-ion causes the electrochemical deposition onto the surface of the negative active materials which is so called 'lithium-plating' to the negatives. The lithium plating usually takes place when a Li-ion cell is charged at low temperatures with a high current, these conditions affect the charge transfer reactions between the electroactive materials and the solid electrolyte interphase (SEI) and favors the deposition of metallic lithium on graphite. Many efforts have been made to understand the formation of the lithium plating. However, most of the studies have been carried out by charging the Li-ion cells at temperatures below  $-10^{\circ}\text{C}$ , and such low temperatures are not practical. Due to the potential hazard that the lithium plating represents, its detection is very important to assure the safety of Li-ion cells when these are operated at practical temperature ranges.

We used commercial  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  type Li-ion secondly cells for the tests because the cells can charge with high current rate at low temperature like  $10^{\circ}\text{C}$  in safety. The AC impedance measurement is used as the method to defect the formation of the lithium plating when a Li-ion cell is charged at relatively low temperature and relatively high current,  $10^{\circ}\text{C}$  and  $1.05\text{C}$ . It is known that  $\text{LiFePO}_4$  electroactive material exhibit a flat charge/discharge behavior and possess a high tolerance against degradation in comparison to other positive electroactive materials, this enables to exclude contributions from the positive electro material with respect to lithium plating on the surface of graphite electroactive material.

Therefore, we tested the cells at  $10^{\circ}\text{C}$ ,  $15^{\circ}\text{C}$  and  $23^{\circ}\text{C}$  with several charge and discharge conditions for the better understanding of the characteristics changing about lithium plating. To understand the characteristics changing of the cells, the AC impedance of the cells was periodically measured with an impedance analyzer and we got impedance transition data through charge and discharge cycles. The charge and discharge cycling tests were repeated with a charge and discharge test system.

The capacity of the cells is checked according to the following protocol. The Li-ion cells are first discharged to 2.0 V with  $1.0\text{C}$  in a constant current (CC) mode. Then, the cells are charged with a current of  $1.0\text{C}$  and voltage of 3.6 V for 2.5 h in a constant current-constant voltage (CC-CV) mode. Next, the cells are discharged again to 2.0 V with  $1.0\text{C}$  in a CC mode. After the charging and discharging, the cells are allowed to rest for 30 min in open-circuit mode. The charge/discharge cycle is repeated two times. The temperature of the cells is controlled at  $23^{\circ}\text{C}$ . The 100% SOC is then defined as the condition that the cells are fully charged to 3.6 V. After the capacity check, the SOC is controlled at 50% following a CC charging based on the discharge capacity in the second discharging. The cells are held for 2 h in an open-circuit mode to stabilize their internal state. The AC impedance was measured within the frequency range of 10 kHz to 10 mHz at  $23^{\circ}\text{C}$  three times to eliminate measurement instability. The cells were first fully charged to 3.6 V in a CC-CV mode for 2.5 h and then were charged and discharged cyclically according to two different conditions: Case A and Case B. In Case A, the cells were discharged

with 1.05C for 30 min in a CC mode and charged with 1.05C for 35 min in a CC-CV mode. In Case B, the cells were discharged with 1.05C for 30 min in a CC mode and charged in a CC-CV mode at 0.52 C for 65 min. To examine the change in DC resistance, the load current was periodically changed at the middle and end of each cycle. Then, the discharge current was changed from 1.05C to 1.15C. The temperature of the cells was controlled at 10°C in all cases.

As a result, the lithium plating had occurred and we could detect the internal condition changing through the AC impedance. Commercially available LiFePO<sub>4</sub>/C type Li-ion secondary cells were tested at 10°C this time. The cells were charged and discharged according two cases. In Case A, the cells were charged and discharged at 1.05C, which was slightly higher than the current recommended by the manufacturer of the cells. In Case B, the cells were charged at 0.52C, which is within the recommended current. The AC impedance measurements revealed a gradual decrease in charge transfer resistance in all cases, even when charge cycling caused capacity fading. Furthermore, the charge transfer resistance of the cells in Case A (charging and discharging at 1.05C and 10°C) continually decreased. Moreover, the test results showed the same trend regardless of storage period. This finding suggests that there was a change in the balance of capacity between the positive and negative electrodes.

This experiment showed that a decrease in the charge transfer resistance of the AC impedance suggested lithium plating within the cells. This decrease in the charge transfer resistance might be reflected in the increased SOC of the negative electrode. This phenomenon was ultimately concluded to be lithium plating on the active material of the negative electrode. Observation of the trend in AC impedance could be a highly effective means of identifying instability in Li-ion cells. Furthermore, the changing in the AC impedance occurred in the low frequency area, under 1 Hz. Thus, this means that we can detect lithium plating with the House Keeping data. Furthermore, by calculating the differential capacitance of the cells, only the differential capacitance of the cells that were led to lithium plating shifted to the high SOC than the others, similarly to the results of AC impedance measurements. This changes seems to be occurred by the shift of SOC in negative electrode. In other words, we found that the peak shift of differential capacitance means the shift of the area for charging and discharging. Therefore, we can predict the internal-short circuit also by calculating differential capacitance.

As the results, we can understand the mechanism of the internal-short circuit through the AC impedance and differential capacitance changing. Furthermore, we can detect the sign of internal-short circuit by calculating the AC impedance and the differential capacitance with the HK data. Furthermore, we find that the AC impedance and the differential capacitance can be an indicator for the safe operations.

## 目次

第1章	宇宙機電源の安全性	11
1.1	本研究の目的	11
1.2	本研究の背景	12
1.2.1	宇宙機搭載電池に対して安全性が求められる背景	12
1.2.2	電池の安全性	14
1.2.3	高安全な電池	16
1.2.4	民生分野における電池の状態確認方法：インピーダンス測定	18
1.3	本論文の構成	23
1.4	参考文献	24
第2章	宇宙機搭載電池の状態確認	27
2.1	電池の充放電状態の管理	27
2.2	宇宙機搭載電池のモニタ項目	28
2.3	宇宙機搭載電池の運用方法	29
2.4	宇宙機搭載電池の長期運用に向けての課題	30
2.5	参考文献	32
第3章	インピーダンス情報を利用した宇宙機搭載電池の内部状態推定方法	33
3.1	直流抵抗の変化を利用した宇宙機搭載電池の健全性評価	33
3.1.1	宇宙機の仕様	33
3.1.2	軌道上電池の状態推定	35
3.2	負荷変動を利用した宇宙機の内部状態推定	36
3.2.1	宇宙機の仕様	36
3.2.2	内部状態推定について	38
3.3	微分容量を利用した電池の充放電状態の推定	42
3.3.1	充放電中の電池におけるインピーダンスの変化	42
3.3.2	微分容量の算出	46
3.3.3	インピーダンス測定より算出した容量と充放電データより算出した微分容量の比較	49
3.3.4	負荷が変動した際の微分容量の算出	52
3.4	参考文献	56
第4章	充放電による電池内部状態の継時的変化の実験的確認	57
4.1	目的	57
4.2	試験対象	59
4.3	温度による内部状態への影響	61
4.4	充電レートによる内部状態への影響	64
4.5	試験結果	69
4.5.1	容量の推移	70
4.5.2	セル保管による電気化学特性の変化	72
4.5.3	充放電特性の変化	74
4.5.4	CC 充電時間の変化	77
4.5.5	IR 損失の変化	78
4.5.6	放電末期電圧の変化	81
4.5.7	AC インピーダンスの変化	84
4.5.8	異常が生じたセルの電気的特性の変化	90
4.6	試験結果の考察	94

4.7	参考文献.....	101
第5章	安全な宇宙機の運用継続に向けて.....	103
5.1	リチウムプレーティングへの過程.....	103
5.2	宇宙機での内部短絡の検知方法.....	106
5.3	リチウムプレーティングしたセルの微分容量の推移.....	108
5.4	宇宙機の安全な運用継続に向けて.....	111
5.5	参考文献.....	114
第6章	結論.....	115
研究実績	.....	117
謝辞	.....	119



図表一覧[図]

図 1	オリビン型電池と NCR 系リチウムイオン二次電池の動作データの比較	16
図 2	難燃性な電解液およびイオン液体電池の真空耐性	17
図 3	ACAC インピーダンス測定装置外観	19
図 4	AC インピーダンスの測定結果	20
図 5	等価回路を仮定	20
図 6	測定結果と等価回路で得られる値の比較	20
図 7	負荷変動からのインピーダンスの算出	22
図 8	インピーダンスの算出結果と測定結果の比較	22
図 9	運用時に得られるデータ例	28
図 10	本研究における提案の概要	29
図 11	宇宙機運用長期運用に向けた状態変化	30
図 12	技術実証モジュールシステムブロック図 [1]	34
図 13	技術実証モジュール外観	34
図 14	地上でのイオン液体電池の動作データ	34
図 15	地上における充放電と軌道上での充放電の比較[1]	35
図 16	「れいめい」衛星における電源系ブロック図 [5]	36
図 17	「れいめい」衛星の充放電サイクルデータの例 [6]	37
図 18	地上および軌道上で充放電を繰り返したバッテリーの性能比較 [6]	37
図 19	DC 抵抗の算出方法	38
図 20	DC 抵抗の変化 [6]	39
図 21	れいめい衛星における負荷変動実行時のデータ例 [6]	39
図 22	想定した等価回路	40
図 23	れいめい衛星の負荷変動時の電圧の応答 [5]	40
図 24	AC インピーダンスの算出結果および地上保管セルにおける AC インピーダンスの測定結果との比較 [5]	41
図 25	れいめい衛星搭載電池の AC インピーダンス変化 [5]	41
図 26	満充電状態およびバッテリーの容量	42
図 27	SOC に応じたインピーダンス測定結果(放電)	43
図 28	SOC に応じたインピーダンス測定結果(充電)	43
図 29	低周波におけるインピーダンス容量成分の測定結果(放電時)	44
図 30	低周波におけるインピーダンス容量成分の測定結果(充電時)	44
図 31	インピーダンス解析装置を利用して測定した 1 mHz における容量の算出結果	45
図 32	微分容量の算出結果	46
図 33	オリビン型電池の充放電曲線	47
図 34	SOC に応じた $dQ/dV$ 曲線解析による微分容量	48
図 35	充放電データから算出した容量成分	48
図 36	放電時の算出結果と測定結果の関係	50
図 37	1 mHz における AC インピーダンスと放電データより算出した微分容量の比較	50
図 38	充電時の算出結果と測定結果の関係	51
図 39	充放電データ	52
図 40	時間幅ごとによる微分容量の変化(充電時)	53
図 41	時間幅ごとによる微分容量の変化(放電時)	53
図 42	負荷変動時の電圧応答	55
図 43	負荷変動時の微分容量算出結果	55

図 44	セル供給メーカーが規定している各温度における推奨充電条件と許容充電条件.....	59
図 45	負極の放電特性.....	60
図 46	23°C, SOC50%で測定した充放電サイクルに対する継時的な AC インピーダンスの変化.....	62
図 47	0, 100, 500 サイクル目における 23°Cで実施した容量確認時の放電電圧の変化.....	63
図 48	試験実施の流れ.....	64
図 49	DC 抵抗算出時の放電特性.....	66
図 50	各セルの試験実施実績.....	68
図 51	Lot A : 10°C, 23°Cで充放電を繰り返したセルの放電容量の推移.....	71
図 52	Lot B : 10°C, 23°Cで充放電を繰り返したセルの放電容量の推移.....	71
図 53	セル保管による放電容量の変化.....	73
図 54	セル保管による AC インピーダンスの変化.....	73
図 55	Lot A における, 23°C, 1.05 C で容量確認を実施した際の放電電圧.....	75
図 56	Lot B における, 23°C, 1.05 C で容量確認を実施した際の放電電圧.....	76
図 57	Lot A のセルにおけるサイクルごとの CC 充電時間の変化.....	77
図 58	Lot B のセルにおける 1.05 C で充放電を繰り返したセルの CC 充電時間の変化.....	77
図 59	Lot A のセルにおけるサイクル中の充放電切り替え時の電圧変化.....	79
図 60	Lot B のセルにおけるサイクル中の充放電切り替え時の電圧変化.....	80
図 61	Test1, Test2, Test3 の負荷変動より算出した DC 抵抗の変化.....	80
図 62	Lot A のセルにおける各サイクルでの放電終了時電圧の推移.....	82
図 63	Lot B のセルにおける各サイクルでの放電終了時電圧の推移.....	83
図 64	想定した等価回路.....	84
図 65	AC インピーダンスのプロットおよび各種パラメータ.....	85
図 66	Lot A : 1.05 C 充電/1.05 C 放電を 23°Cで繰り返したセルのインピーダンスの変化.....	87
図 67	Lot A : 0.5 C 充電/1.05 C 放電を 23°Cで繰り返したセルのインピーダンスの変化.....	87
図 68	Lot A : 1.05 C 充電/1.05 C 放電を 10°Cで繰り返したセルのインピーダンスの変化.....	88
図 69	Lot A : 0.5 C 充電/1.05 C 放電を 10°Cで繰り返したセルのインピーダンスの変化.....	88
図 70	Lot B : 1.05 C 充電/1.05 C 放電を 23°Cで繰り返したセルのインピーダンスの変化.....	89
図 71	Lot B : 1.05 C 充電/1.05 C 放電を 10°Cで繰り返したセルのインピーダンスの変化.....	89
図 72	リチウムプレATINGが生じた際の充放電特性の変化.....	91
図 73	574 サイクル目における放電電圧と 560 サイクル目における放電電圧の差.....	92
図 74	充電した際の正負極の SOC に応じた電位変化[1].....	92
図 75	異常が生じた Test1 における, 10°Cでインピーダンスを測定した結果の比較.....	93
図 76	異常が生じた Test1 における, 23°Cでインピーダンスを測定した結果の比較.....	93
図 77	Test1, Test2, Test3 の容量推移.....	94

図 78	Test1, Test2, Test3 の $R_{ct}$ の推移 .....	95
図 79	DC 抵抗の推移.....	96
図 80	Test1 と Test2 の充放電サイクル中に特徴的に変化した充放電電圧の変化 .....	97
図 81	充電電圧に異常が生じた際の Test2 の充電特性 .....	98
図 82	リチウムプレーティングに至るまでの流れの模式図(1).....	104
図 83	リチウムプレーティングに至るまでの流れ(2).....	105
図 84	Lot A のセルにおける各インピーダンス成分の変化.....	107
図 85	リチウムプレーティングが生じたセルの 23°C, 1.05C で容量確認時の微 分容量の変化.....	109
図 86	リチウムプレーティングが生じていないセルの 23°C, 1.05C で容量確認時 の微分容量の変化.....	109
図 87	リチウムプレーティングが生じたセルの 23°C, 1.05C で容量確認時の微分 容量の変化.....	110
図 88	リチウムプレーティングが生じていないセルの 23°C, 1.05C で容量確認時 の微分容量の変化.....	110
図 89	宇宙機搭載リチウムイオン二次電池の内部状態推定による安全な運用に向 けて.....	113

図表一覧[表]

表 1	インピーダンスと等価回路の関係.....	19
表 2	技術実証モジュール仕様.....	33
表 3	バッテリーモニタリングの仕様.....	37
表 4	セル仕様 .....	59
表 5	各ロットにおける実施試験状況まとめ .....	65
表 6	試験実施条件 (CaseA) .....	67
表 7	試験実施条件 (CaseB) .....	67
表 8	インピーダンス測定条件.....	84
表 9	宇宙機における HK データ取得方法がインピーダンスの算出に与える影響 .....	111
表 10	各種パラメータから確認できる内部状態の変化 .....	112

# 第1章 宇宙機電源の安全性

## 1.1 本研究の目的

宇宙機を安全に長期運用することに向け、宇宙機から得られる情報を利用し、宇宙機搭載電池の内部状態を診断することにより、宇宙機搭載電源における異常状態、すなわち内部短絡（以下、リチウムプレーティングと言う）の兆候を検知することを目指す。

本研究では、電池の状態診断の指標として AC インピーダンスに着目した。AC インピーダンスは非破壊に電池の内部状態を診断する技術として民生分野で着目されており、周波数を 10 kHz から 10 mHz 程度まで掃引した際の、各周波数における電圧と電流の比で表される。民生分野では 1 kHz と行った高周波データサンプリングを行うことや、電池を低温環境に置くこと、他には電圧と電流を高分解能でモニタすることによって、負荷変動からインピーダンスを算出することに成功している。つまり、AC インピーダンスは負荷変動から算出できることから、宇宙機においてもその再現が可能であると考えられる。しかしながら、宇宙機では 1kHz での高周波データサンプリングを実施したり、電池の温度を極端に変更したりすることは難しい。そこで、宇宙機のように制約のあるシステムにおいても、AC インピーダンスを算出できる方法が新たに必要となる。

そのため、宇宙機の運用情報から、搭載電池の AC インピーダンスを算出し、その内部状態を解析することで、搭載電池にリチウムプレーティングが生じているか否か診断する手法について研究することとした。この情報を把握することにより、搭載電池が安全な状態にあるかどうかの判断を行いながら、運用を継続できるようにする。

## 1.2 本研究の背景

### 1.2.1 宇宙機搭載電池に対して安全性が求められる背景

近年、宇宙デブリの問題が大きく取り上げられている中で、宇宙機の開発を行う民間企業は世界各国で増えている。そのような中で、宇宙機の運用を長期化したいというプロジェクトからのニーズ、そして運用中および運用終了後における宇宙機は安全であるということを保証できるようにして欲しいという各国研究機関からのニーズが存在している。宇宙機の開発を行うプロジェクトにとっては、宇宙機を長期運用できることは利益確保へとつながるために、できる限り長期間運用を継続したいという意向は多い。対して、世界各国の宇宙機関にとっては、継続的な宇宙利用に向けて、デブリを増加させないためにも、適切にパッシベーションすること、つまりは適切に宇宙機の運用を終了し廃棄させることがまずは重要となる。ここで、双方の要望を満たすことに向けては、宇宙機の運用を終了させる明確な指標が存在しないことが大きな課題となる[1] [2]。つまりは、運用長期化に向けて、電池が交換できない宇宙機においては、運用中に得られるデータから軌道上にある電池の内部状態を診断し、安全であることが保証できていること、また、万が一不具合が生じたとしても不具合が伝搬しないこと、つまりはプロパゲーションを防止できることを第三者へと提示できるようにすることは、継続的な宇宙利用に向けて非常に重要となる[3] [4]。これは、宇宙機の打ち上げ数が増えていることも要因の 1 つではあるものの、高エネルギー密度であるリチウムイオン二次電池を採用する宇宙機が近年増えていることも起因しており、運用終了の状態が果たして適切であるのか、廃棄されるまで果たして安全な状態にあるのかということまで考慮に入れて考えることが重要となる。

従来まで、宇宙機搭載バッテリーは、電圧と電流、温度の上限と下限の閾値を決めることで管理してきた。運用期間が 2~3 年程度と短く、宇宙機のように浅い深度でのみ充放電を繰り返す場合には、電圧のみによる管理でも過放電のリスクもなく、運用上大きな弊害はない。しかし、運用期間が 10 年や 20 年を目標とするとなると話は異なる。短期間の運用であれば容量劣化程度のみを考慮すれば済むが、長期間の運用となると環境由来の劣化やバッテリーを構成する各電池の個体差によるバランスのズレも加味しなければならなくなるからである。電池の劣化は、数年程度であれば規定範囲内で利用し続ければ、放電容量および充放電する温度、また上限電圧から安全な状態にあることを保証できる。しかしながら、運用が長期間に渡ると、充放電を繰り返すことによって電池内部の状態が変化していく。例えば、負極と電解液が反応することによって生じる固体電解質界面被膜(SEI 被膜)の成長や、リチウムプレーティングと呼ばれるリチウムの

残留そして析出現象などが生じる[5]。これらの事象は、電池そのものの材料が劣化することによってのみ生じるものではなく、電源制御ユニット(PCU)による制御の誤差や直並列に組み合わさっているバッテリーの個体差が引き起こすこともある。そのため、高精度に測定そして制御を行い、バッテリーの個体差が生じないような綿密なスクリーニングを行うことによって数年程度であれば顕在化しないような不具合も、10年20年と運用することで生じてしまう可能性がある。つまり、長期間運用するためには、制御による工夫はもちろんのこと、電池そのものの内部状態を推定する仕組みが必要となる。この仕組みは、容量確認を実施できなかつたり、内部状態を診断するための検査を行ったりできない、更には電池の交換ができない宇宙機においては特に必要な技術であると考えられる[6][7][8]。

継続的な宇宙利用に向けて、世界各国の宇宙機関では、「スペースデブリ低減ガイドライン[9][10]」を制定することで、地球周回軌道に投入する宇宙機で高度が2000km以下のものについては、25年以内に地球の大気圏へと突入させ、デブリ化を防止することを決めた。また、運用終了をどのような状態で迎えるべきか、というパッシベーションについては欧州宇宙機関(European Space Agency, 以下 ESA)を中心に話し合われ、規格化しようとしている[11][12][13]。さらに、NASAでもバッテリーの安全に関わるテクニカルレポートが提出されており、プロパゲーションの防止および安全なパッシベーションについて言及している[4]。しかしながら、どの組織においても、安全に運用し続けるための明確な基準はまだ設けられていない。

ここで、充放電によって内部状態が変化し続ける電池にとって、内部抵抗が増大する様子は管理できたとしても[14]、長期運用化に向けて最もクリティカルな課題となるのは内部短絡を予測できないことである。電池の内部短絡は過充電や過放電と言った他の不具合とは異なり、ハードウェアによって防ぐことができず、さらには電池の内部で生じる変化であるために、特定することが難しい。また、民生分野においては、スクリーニングすることで問題のあるセルを取り除くことだけで、定期的にバッテリーを交換する機会があることから内部短絡が大きな問題となることはない。つまり、内部短絡が大きな課題となっているのは宇宙分野に限ったことと言える。さらに、宇宙は無重力環境であるために、内部短絡の原因となるデンドライドの成長が地上よりも早いという報告もあり、その対策の必要性は高い。

## 1.2.2 電池の安全性

近年，あらゆる分野においてリチウムイオン二次電池は利用されており，今後は電気自動車や航空機，宇宙機を始めとして，小型軽量な電源を必要とする分野において，今後もさらに利用が進められると考えられる[15]．というのは，従来の電池に比べてリチウムイオン電池は高エネルギー密度であるために，あらゆるシステムを小型軽量化することが可能となるからだ．基本的な安全性については UN 規格や UL 規格をはじめとして，様々な研究者によっても確認されているが，充放電を繰り返すことにより電池は劣化するために，バッテリーを運用する上でバッテリーの安全性について確認することは重要となる．例えば，Arora らを始めとして，Vetter らや Broussely らはセルの性能変化や寿命に関連する劣化について考察しており，その中でインピーダンスや容量低下の原因についてまとめている[16] [17] [18]．

そのような中で，B-787に搭載したバッテリーにおける重大な事故がおきた[21]．このことから，バッテリーを安全に“運用する”方法についてさらに理解することが非常に重要な課題となってきた．また，近年宇宙分野においても，運用をいつどのような状態で終了するべきか，というパッシベーションについての議論が盛んに行われており，とくに終了判断についての研究の必要性が広く話されている[11] [12] [13]．また，特に運用終了後のバッテリーの熱暴走に関して良く議論されている[14] [15]．充放電を繰り返すことにより，電池を構成する材料は劣化し，内部抵抗の増大や容量の低下を引き起こす．この他に，極端な充放電レートや充放電温度を繰り返すこと，長期間充放電を繰り返すことなどにより，電池内部に異常が生じることがある．内部における異常については，負極上にリチウムが析出することによる内部短絡や，電池を構成する材料である活物質の劣化によりヒビが入ることが挙げられる．これらの異常は電池の外部からの保護により防ぐことはできず，長期運用に向けては，運用情報からこれらの異常を事前に検知できることが非常に重要となる．

このような議論の中で，リチウムプレーティングについての議論が盛んに行われるようになってきた．本稿において，リチウムプレーティングは電極表面にリチウム金属が析出した状態を表すものとする．電池についての劣化モードは様々にある中で，リチウムプレーティングは電池内部で生じる変化によって生じる劣化であり，リチウムプレーティングが生じた状態で充放電を継続すると，最終的には内部短絡に至る可能性があり，安全に運用する上でもその現象理解は非常に重要である．

このような背景から，リチウムプレーティングを理解するべく，低温における劣化について注目した研究も近頃増えている．たとえば，Petzl らは低温におけ



るリチウムプレーティングについて、市販の 26650 型のセルを利用して充放電データおよびインピーダンス測定の観点からプレーティングに至るまでの変化について論じている[21]。さらに、Zinth らも $-20^{\circ}\text{C}$ と低温な環境下で充放電を繰り返すことで、リチウムプレーティングを生じさせ、**Neutron Diffraction Experiment**により、そのときの電極状態変化を確認している[22]。

しかしながら、運用中のバッテリーから得られた情報を利用して内部短絡およびリチウムプレーティングを予知することはまだできておらず、宇宙機を安全に運用し続けるためには解決すべき重要な課題となっている。

### 1.2.3 高安全な電池

本研究では、高安全な電池として注目されているオリビン型の電池およびイオン液体電池に着目して研究を行った。両電池の概要について以下示す。

#### 1.2.3.1 オリビン型電池

安全に高出力できる電池として近年注目されているのが  $\text{LiFePO}_4$  を正極としたオリビン電池がある。この電池の正極材は  $10\text{nm}$  程度の粒子まで微細化されており、それゆえ電極表面および内部への  $\text{Li}$  イオンの拡散速度と電子の伝導速度が向上しており、高レートでの充放電を安定的に行うことが可能である。また、強固な共有結合によって酸素放出過程が生じにくくなっており、NCR 系のリチウムイオン電池と比べると、より安全とされている[5]。

また、図 1 に示すように充放電時の電圧の変動幅が小さいことも大きな特徴である。このために従来は電圧によってのみ管理できていた充放電状態も電圧のみでの管理は難しく、その管理方法の検討が必要とされている。

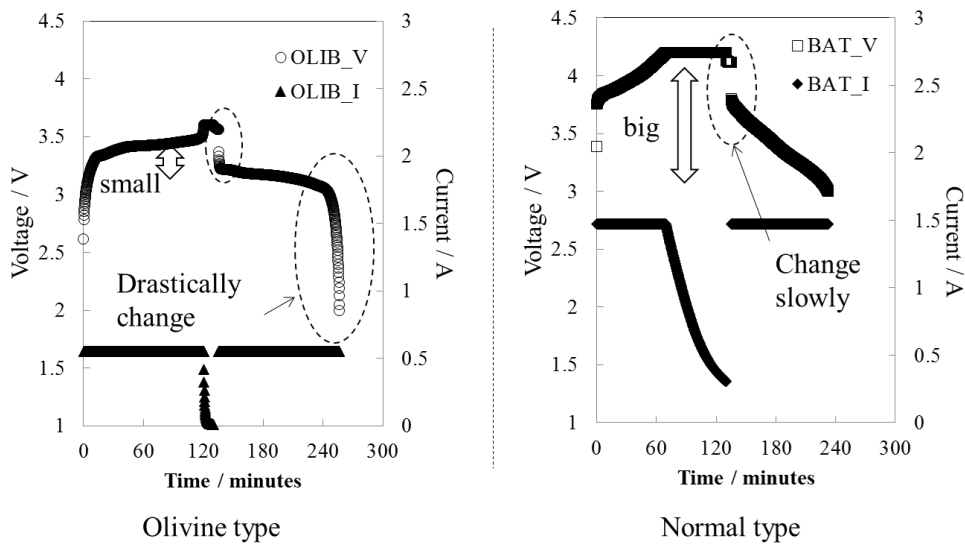


図 1 オリビン型電池と NCR 系リチウムイオン二次電池の動作データの比較

### 1.2.3.2 イオン液体電池

イオン液体電池は難燃性かつ不揮発性の電解液を利用していることが特徴の電池である。イオン液体を電解液として利用すると負極でイオン液体が分解してしまうという課題があったが、関西大学が 2006 年にこの課題を解決したことによって実用可能な電池となった[6]。

この電池は揮発成分を含まないために、真空環境になっても従来の電池と異なり、電解液成分の気化による電池の膨張・性能劣化を防ぐことが期待される。そのため従来の電池では必要とされてきた樹脂によるポッティングなどは不要となる。リチウムイオン電池のセル当たりのエネルギー密度は高いものの、宇宙機用電源としてモジュール化すると、樹脂のポッティングなどのために見かけ上のエネルギー密度の低下は避けられない。よって、イオン液体電池を利用することで大きな軽量化を図ることが期待できる。

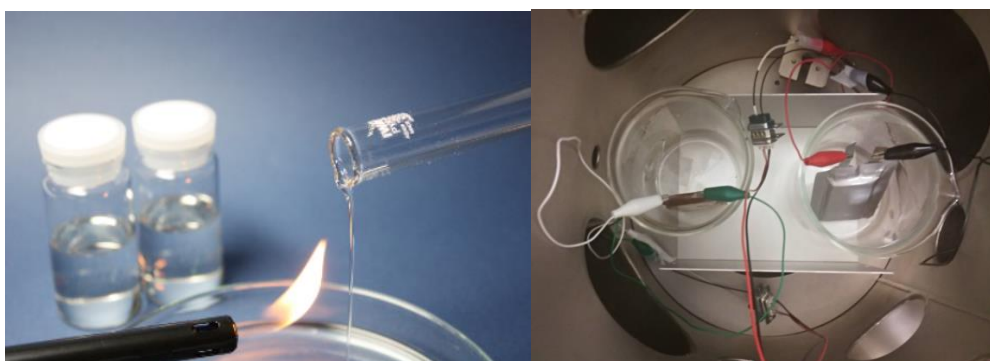


図 2 難燃性な電解液およびイオン液体電池の真空耐性

## 1.2.4 民生分野における電池の状態確認方法：インピーダンス測定

### 1.2.4.1 AC インピーダンスの概要

AC インピーダンス(以下、インピーダンスは AC インピーダンスのことを示す)とは周波数毎の電圧と電流の比で表される成分であり、この情報から非破壊で電池の内部診断が可能となることから近年多くの研究者がインピーダンス情報を利用して電池の状態診断を行おうとしている[21] [22] [23]. インピーダンスを測定するためにはインピーダンスを測定するための専用の装置を通常利用する. しかしながら宇宙機に専用装置を追加することはその大きさや重さの制約上困難であり、地上で中心的に行われているインピーダンスの測定方法とは異なる手段が必要となる.

直流回路においては、オームの法則より電圧が  $V$ 、電気抵抗が  $R_{DC}$  の回路に電流  $I$  が流れると次式(1)で表される.

$$V = R_{DC} I \quad \dots(1)$$

同様に、交流回路においても交流抵抗  $Z$  の回路に対して交流電圧変調  $\Delta V$ 、交流電流変調  $\Delta I$  を用いることでそれらの関係は(2)式と表すことができる.


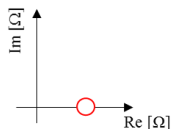

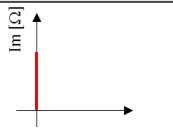
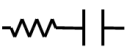
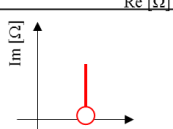
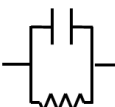
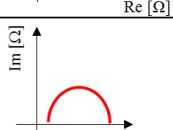
$$Z = \frac{\Delta V}{\Delta I} \quad \dots(2)$$

この  $Z$  が一般に AC インピーダンスと呼ばれている.

一般に用いられる交流インピーダンスの測定では、周波数発生装置とポテンシヨスタットの組み合わせにより、異なる周波数の電流あるいは電位変動を与え、その応答スペクトルを取得する測定手法が用いられている. この時の電圧と電流からインピーダンスを算出し、電池の劣化解析等に活用することが進められている.

表 1 にインピーダンスと等価回路の関係式を示す. 表 1 に示すように、各等価回路は周波数に依存した形で表現することが可能であり、インピーダンスを測定した結果から、フィッティングを行うことで各素子の値を算出し、電池の状態を判断する.

表 1 インピーダンスと等価回路の関係

Component	Equivalent circuit	Relational expression	Nyquist diagram
Resistor		$Z = R$	
Capacitor		$Z = \frac{1}{j\omega C}$	
Resistor - Capacitor (series)		$Z = R + \frac{1}{j\omega C}$	
Resistor - Capacitor (parallel)		$Z = \frac{R}{1 + j\omega RC}$	

#### 1.2.4.2 AC インピーダンス測定

インピーダンス測定装置の外観を図 3 に示す。本研究では、NF 回路設計(株)社製 Electrochemical Analyzer (As-510-ECA) 及び SERVO Analyzer FRA5104 を使用した。本研究で使用した AC インピーダンス測定装置では、ある周波数で電流を掃引した際の電圧を測定することで AC インピーダンスを算出する。

図 4 に測定結果を示す。この AC インピーダンスは 10 kHz から 10 mHz の範囲で測定され、表 1 に示す等価回路を利用して電池の内部状態を図 5 に示すように想定し、図 6 のように AC インピーダンス測定結果を比較することで、各素子の値を算出し、電池の内部状態を推定することができる。



図 3 AC インピーダンス測定装置外観

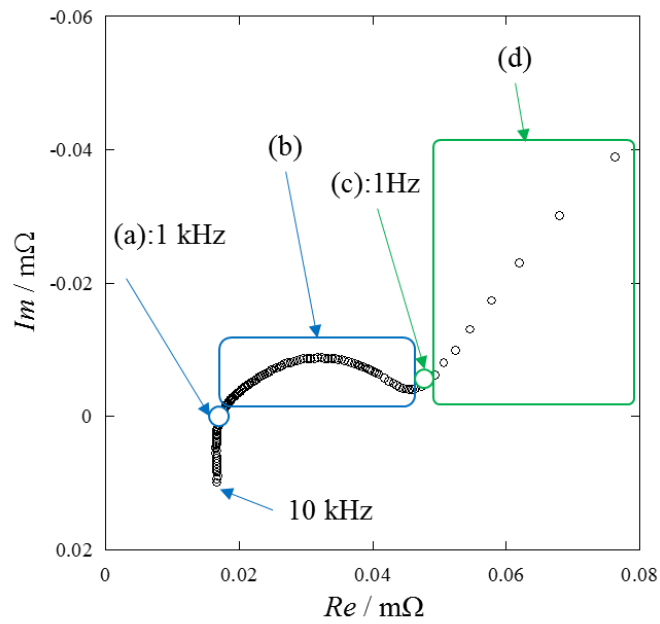


図 4 AC インピーダンスの測定結果

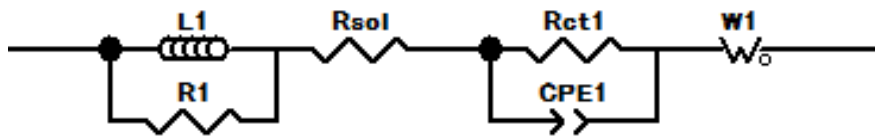


図 5 等価回路を仮定

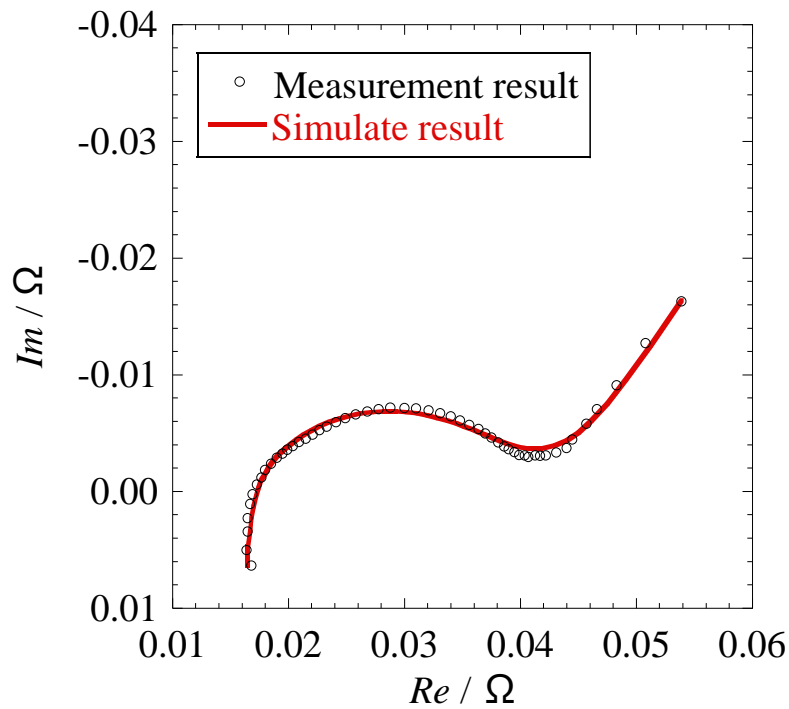


図 6 測定結果と等価回路で得られる値の比較

#### 1.2.4.3 測定装置に依らない AC インピーダンス算出

近年では、電極反応に関する時間領域での電気化学信号をフーリエ変換により周波数領域に変換し、各周波数での伝達関数を得ることにより反応機構解析や電極性能評価などを行う方法が研究されている。この手法では、様々な周波数でバッテリーの負荷電流を変動させて電圧の応答を見ることによって様々な周波数におけるインピーダンス情報を取得することが可能になる。更に発展をさせることにより、これまでは困難であった実運用下にある電池の内部状態にかかる情報を取得できる可能性がうまれる。

インピーダンス情報から非破壊で電池の内部診断が可能となることから近年多くの研究者がインピーダンス情報を利用して電池の状態診断を行おうとしている。インピーダンスを測定するためには、インピーダンスを測定するための大型の専用装置を通常は利用する。実験室で行われているような据え置きで電池を評価する環境においては精確に測定できるために専用装置を利用して測定することは良いが、移動体に搭載されている電池のインピーダンスを測定することはこの方法では非常に困難である。そこで、充放電状態からインピーダンスを解析的に算出する方法が近年行われている[24][25][26][27][28][29]。しかしながら現在行われている研究では 1kHz と高サンプリング頻度で電池の電圧と電流を測定し、電圧と電流の測定分解能も非常に高く、電流積算による充放電管理と同様に計算負荷が生じるため、広く様々な移動体に適用することは難しい。

そこで、宇宙機のように限られた情報しか得られないシステムの場合には、限られた情報から電池の状態を推測する技術が必要となる。例えば、インピーダンスの低周波成分にのみ着目した場合、図 7 に示すような等価回路を想定することで、この等価回路に流す電流を変動させた際の電圧の応答を計算することが可能である。適切な等価回路を設計し、ナイキストプロットの説明ができる場合には、電池の電気化学的な内部状態を理解できる。

近年の研究では図 7 に示すように、バッテリーに対して負荷を変動することによって異なる時間幅を持つ直流パルスを印加し、この際の電池の応答をフーリエ変換等によって解析することによって、図 8 に示すようにバッテリーの状態を推定する試みが行われている。しかしながら、比較する SOC がずれることによるインピーダンスの変化なのか劣化によるインピーダンスの変化なのか切り分けることは非常に難しく、また、ノイズの多いテレメトリデータに依存した解析を求められる宇宙機に適応するには課題が多い。

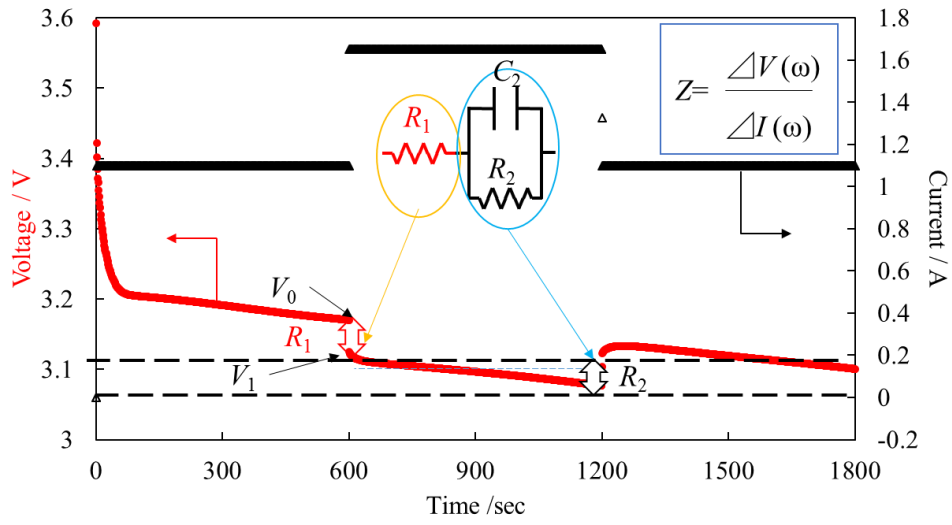


図 7 負荷変動からのインピーダンスの算出

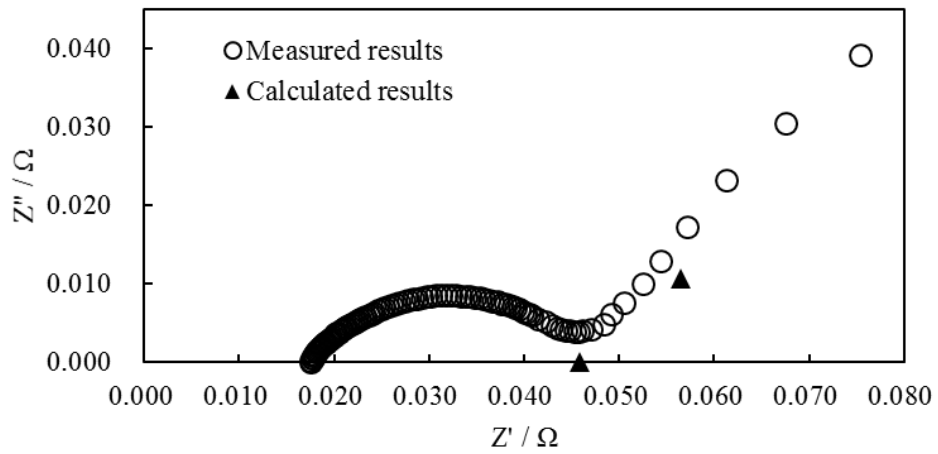


図 8 インピーダンスの算出結果と測定結果の比較



### 1.3 本論文の構成

本論文では第二章で従来の宇宙機運用方法とその課題を挙げ、第三章では宇宙機において電池の内部状態推定を行う手法について述べる。第四章では、本研究で最も対処する必要性がある異常状態として着目しているリチウムプレーティングを検知するために、電池の内部状態変化を確認するため繰り返した充放電試験の結果を示す。さらに、第五章ではリチウムプレーティングのメカニズムおよび内部短絡を実際の充放電データから検知する方法について述べる。最後に、第六章にて本論文をまとめる。

## 1.4 参考文献

1. Sone, Y., Watanabe, H., Tanaka, K., *et al*, (2016). Long Term Operability of Li-ion Battery under Micro-gravity Condition Demonstrated by the Satellite “REIMEI”, *Electrochemistry*, 84(1), 12-16.
2. G. Dudley, R. Blake, L. Lucas (2016). Mars Express Lithium Ion Batteries Performance Analysis, ESPC2016 (proceedings)
3. 「宇宙用リチウムイオンバッテリーの標準化」報告, 清川丈 (2013).
4. NASA TECHNICAL STANDARD, NASA-STD-8719.14A (2012).
5. 平井敏郎. (2003). 電池の劣化と異常診断. マテリアルライフ学会誌, 15(3), 88–92.
6. Stéphane Lefevre, Abdossamad Benkhalifa, Edouard Mosset, Maria Nestoridi, Olivier Mourra (2016). Battery Simulation Tool For Worst Case Analysis And Mission Evaluations, ESPC2016 (proceedings)
7. Brandon Buergler, Francois Bausier (2016). A Novel In-Flight Space Battery Health Assessment System, ESPC2016 (proceedings)
8. Yoshitsugu Sone, Hiromi Watanabe, Kohei Tanaka, Omar Mendoza-Hernandez, Seisuke Fukuda, Masayuki Itagaki, Keita Ogawa, Kazushi Asamura, Atsushi Yamazaki, Hiroyuki Nagamatsu, Yosuke Fukushima, Hirofumi Saito (2016). Internal Impedance Of The Lithium-Ion Secondary Cells Used For Reimei Satellite After The Eleven Years Operation In Space, ESPC2016 (proceedings)
9. 国連宇宙空間平和利用委員会スペースデブリ低減ガイドライン
10. Space Sustainability, Space debris mitigation requirements, ECSS-U-AS-10C, 10/02/2012
11. E.Lapeña, D.Ruf, J.L.Herranz, F.Gómez-Carpintero, M.Rodríguez, J.Otero, (2016). Passivation Strategies On Board Airbus DS LEO PCDUs, ESPC2016 (proceedings)
12. François Bausier, Maria Nestoridi, Bruno Samaniego, Juhani Simola, Andrew Wolahan, Julian Austin, Tiago Soares, (2016). Spacecraft Electrical Passivation - From Study To Reality, ESPC2016(proceedings)
13. Frederic Bard, Maria Nestoridi, Aurore Carre, Sergio Alia, Aakesh Datta, Olabisi Durodola, (2016). In-Orbit Trend Analysis Of Galileo Satellites For Power Sources Degradation Estimation, ESPC2016(proceedings)
14. Eric Darcy and Stephanie Scharf, Safe, (2015). High Performing Li-ion Battery Designs: Summary of 2015 Findings, NASA battery workshop.
15. Lu, L., Han, X., Li, J., Hua, J., & Ouyang, M. (2013). A review on the key issues for lithium-ion battery management in electric vehicles. *Journal of Power Sources*, 226,

272–288.

16. Ryan Spray\*, Kevin Marr, Kevin White, Quinn Horn and Vijay Somandepalli, Understanding and Mitigating the Downstream Risk from Thermal Run-Away, NASA Aerospace Battery Workshop, 2015.
17. Datong Liu, Hong Wang, Yu Peng, Wei Xie and Haitao Liao, Satellite Lithium-Ion Battery Remaining Cycle Life Prediction with Novel Indirect Health Indicator Extraction, *Energies* 2013, 6, 3654-3668.
18. Arora, P., White, R. E., & Doyle, M. (1998). Capacity Fade Mechanisms and Side Reactions in Lithium - Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 145(10), 3647–3667.
19. Vetter, J., Novák, P., Wagner, M. R., Veit, C., Möller, K. C., Besenhard, J. O., Hammouche, A. (2005). Ageing mechanisms in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 147(1–2), 269–281.
20. Broussely, M., Biensan, P., Bonhomme, F., Blanchard, P., Herreyre, S., Nechev, K., & Staniewicz, R. J. (2005). Main aging mechanisms in Li ion batteries. *Journal of Power Sources*, 146(1–2), 90–96.
21. Williard, N., He, W., Hendricks, C., & Pecht, M. (2013). Lessons learned from the 787 dreamliner issue on Lithium-Ion Battery reliability. *Energies*, 6(9), 4682–4695.
22. Petzl, M., Kasper, M., & Danzer, M. A. (2015). Lithium plating in a commercial lithium-ion battery - A low-temperature aging study. *Journal of Power Sources*, 275, 799–807.
23. Zinth, V., Von Lüders, C., Hofmann, M., Hattendorff, J., Buchberger, I., Erhard, S. Gilles, R. (2014). Lithium plating in lithium-ion batteries at sub-ambient temperatures investigated by in situ neutron diffraction. *Journal of Power Sources*, 271, 152–159.
24. 板垣昌幸, 電気化学インピーダンス法, 丸善出版株式会社, 2011.
25. Huet, F. (1998). A review of impedance measurements for determination of the state-

of-charge or state-of-health of secondary batteries, 70, 59–69.

26. 中山将伸. (2002). リチウムイオン電池の劣化過程における 電極のキャラクタリゼーション. 表面化学, 33(2), 189–194.
27. 竹野和彦, 金村聖志, 携帯電話用リチウムイオン電池の低周波インピーダンスと電池容量劣化特性, 信学技報, EE2009-29 (2009).
28. Yoshinao Hoshi, Natsuki Yakabe, Koichiro Isobe, Toshiki Saito, Isao Shitanda, Masayuki Itagaki, (2012) Wavelet transformation to determine impedance spectra of lithium-ion rechargeable battery, *Journal of Power Sources*, Volume 315, pp. 351-358.
29. C. Fleischer, W. Waag, H. M. Heyn, D. U. Sauer, (2014). On-line adaptive battery impedance parameter and state estimation considering physical principles in reduced order equivalent circuit battery models: Part 1. Requirements, critical review of methods and modeling, *Journal of Power Sources*, vol.260, pp.276-291, August 2014.
30. Plett, G. L. (2004). Extended Kalman filtering for battery management systems of LiPB-based HEV battery packs Part 1 . Background, *Journal of Power Sources*, 134, 252–261.
31. Plett, G. L. (2004). Extended Kalman filtering for battery management systems of LiPB-based HEV battery packs Part 2 . Modeling and identification, *Journal of Power Sources*, 134, 262–276.
32. Plett, G. L. (2004). Extended Kalman filtering for battery management systems of LiPB-based HEV battery packs Part 3 . State and parameter estimation, *Journal of Power Sources*, 134, 277–292.
33. I. Bloom, A. N. Jansen, D. P. Abraham, J. Knuth, S. A. Jones, V. S. Battaglia, and G. L. Henriksen, (2005). Differential voltage analyses of high-power, lithium-ion cells: 1. Technique and application, *Journal of Power Sources*, vol. 139, pp.295–303.
34. Kohei Tanaka *et al*, “Toward state estimation of satellite-borne Lithium-ion battery based on impedance data using load current changing,” 30th International Symposium on Space Technology and Science, Kobe, 2015-q-13, 2015.7

## 第2章 宇宙機搭載電池の状態確認

### 2.1 電池の充放電状態の管理

システムに搭載されている電池の充電状態(SOC : State Of Charge)や放電深度(DOD : Depth Of Discharge)を管理する手法として広く利用されている方法は大きく2通りある。充放電時の電圧によって管理をする方法と、充放電時の電流を積算することで充放電の電流量によって管理する方法である。ここで、SOC は電池が有する満充電状態における容量に対して、何%の充電量の状態にあるかを示す指標であり、DOD は電池が満充電状態から、何%の放電量の状態にあるかを示す指標である。満充電状態とは、メーカーが指定するカタログ値もしくは、規定の充電条件に沿って充放電した際の容量により規定される。本研究においては、規定の充放電条件に沿って充放電した際の、放電容量により満充電状態を規定することとした。

広く行われている電圧で電池の充放電状態を管理する方法では、より高精度に電池電圧をモニタすることが目指されている[1][2][3]。電圧の測定精度自体が上がることで、そしてカルマンフィルタなどを利用してノイズの影響を排除することで、従来の電圧変動がある電池を精確に管理することは可能である。しかし、近年では充放電時の電圧変動が小さい電池も市場に出回り、測定精度が上がったとしても、劣化や温度によって充放電特性が変わる電池の充放電状態を精確に管理することは難しい。

電流積算によって充放電状態を管理する手法では、時々刻々に流れる電流値を測定し、時間積算することによって充放電時の電流量を算出し、電池の充放電状態を管理している[4]。しかしながら時々刻々で電流値を積算することは制御するコンピュータにとっては大きな負担となり、より簡易な方法での充放電管理が望まれる。

近年では、上述電圧および電流積算のみならず、電圧変化を時間微分することで得られる情報を利用する充電曲線解析法などを利用した解析法も研究されている[5]。また、インピーダンスを充放電データから算出し、劣化状態を把握することを目指した研究や[6]、中にはインピーダンス測定装置を直接システムへと搭載することで劣化状態を直接的に診断することを目指した研究もおこなわれている[7]。

宇宙機では、電圧による充放電管理が主流となっており、特に放電末期電圧の推移や放電特性から、電池の劣化状態を把握している。

## 2.2 宇宙機搭載電池のモニタ項目

人工衛星間でサンプリング精度，間隔に差はあるものの，取得しているデータ（HK データと言う）としては電圧，電流と温度の 3 つのパラメータが主である．バッテリーを交換することができない宇宙機では，図 9 に示されるような HK データから様々に生じるバッテリーの不具合を判断し，対処することが求められる[8]．

一般的な宇宙機の場合は，サンプリング周期は主流のものについては 1 Hz 程度，遅い場合には 0.1 Hz 程度となる．また，データの分解能についても主流のものについては 12 bit 程度のものである．

そこで，本研究では 1 Hz 程度のデータサンプリングで 12 bit 程度のデータ分解能を有する宇宙機において，搭載電池の内部状態診断をすると想定した．

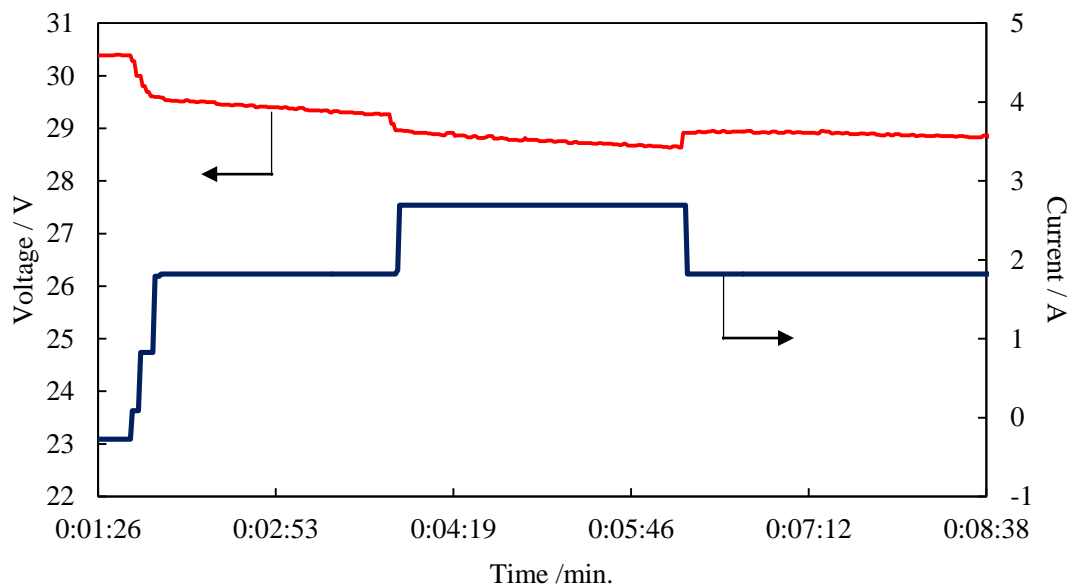


図 9 運用時に得られるデータ例

## 2.3 宇宙機搭載電池の運用方法

従来まで衛星運用は電圧、電流と温度の3つのパラメータから判断して行われてきた。この3つのパラメータのみで運用することができていたのは、地上でバッテリーの寿命試験データを予め取得していたことと、衛星が大型なために大容量のバッテリーを搭載しながら浅い放電深度で余裕をもって運用できていたためである。しかしながら近年の衛星小型化の流れによって、必ずしも容量に余裕を持ったバッテリーを搭載できる訳ではなくなっている。そのため、バッテリーの状態を正しく判断することが重要となり、判断する指標としてインピーダンスに着目した。インピーダンス情報を得ることができれば、バッテリー内部の電気化学的な状態を考察することができ、非破壊にバッテリー内部の状態を診断することができる技術として民生分野でも注目されている。地球周回衛星の運用は、定常的に日陰でヒータを作動させるなどの運用を行っており、この定常運用で得られる情報からインピーダンスを算出することができれば、従来の運用手順でバッテリーの状態を判断するための指標を得ることも可能となる。

本研究では、宇宙機の長期運用に向けて課題となる内部状態および異常を検知できないことを対象として、HKデータから従来までの運用における状態確認に加えて、更に宇宙機搭載バッテリーの内部状態を推定し、安全に運用を継続する方法について検討した。

そして、内部短絡による突発的な運用終了を避けるために、リチウムプレATINGの予兆を充放電データから検知し、運用終了判断を定量的に実施できることを目指した。

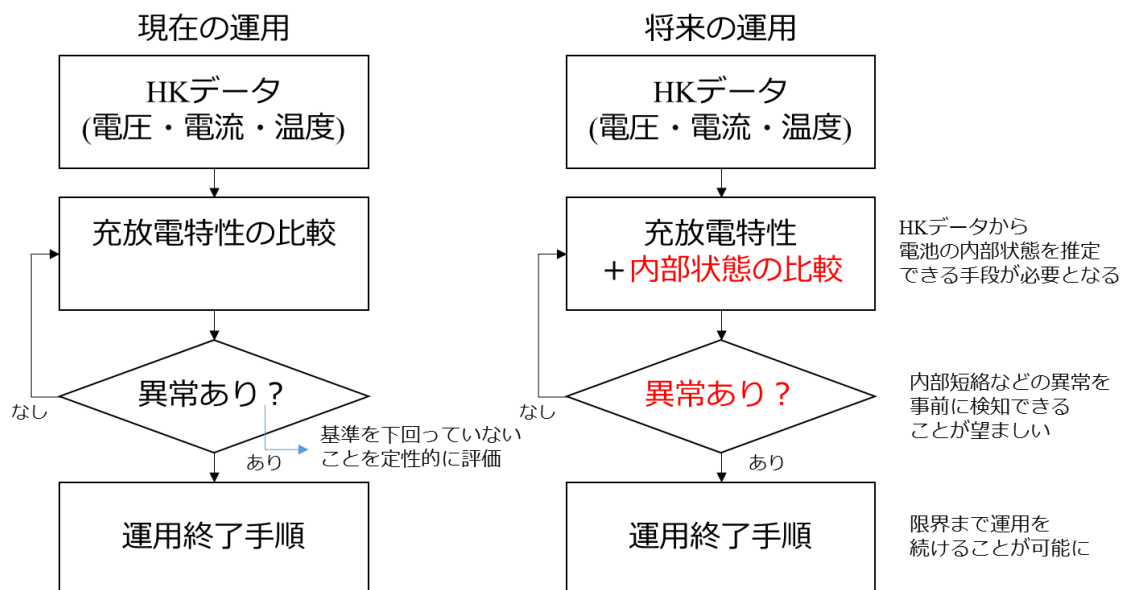


図 10 本研究における提案の概要

## 2.4 宇宙機搭載電池の長期運用に向けての課題

### 2.4.1.1 現在の電池の状態確認方法

図 11 に宇宙機を長期間運用することに向けて、課題となることを図示した。宇宙機では基本的に状態確認は電圧からしか行えず、例えば放電末期電圧からある程度の容量は推測することはできるものの、基本的には容量を確認するための運用は実施しない。

また、劣化と共に内部抵抗は増大するが、日照日陰の切り替え時における電圧降下などから直流抵抗についてはある程度推測可能であるものの、実際に内部状態がどのように変化しているのは把握できていないのが実情である。

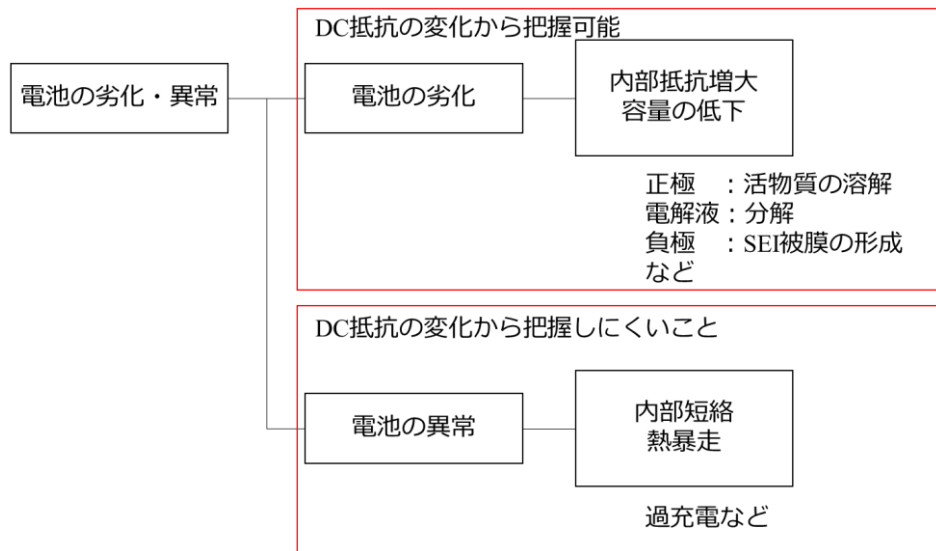


図 11 宇宙機運用長期運用に向けた状態変化

### 2.4.1.2 宇宙機の長期運用に向けての課題

民生分野では高速データサンプリングによってインピーダンスの取得に成功している。サンプリング間隔を早めることによって高周波のインピーダンスまで算出することができる。しかしながら宇宙機のサンプリング間隔はせいぜい 1Hz 程度であり、インピーダンスの算出には工夫を要する。そこで、本研究では低サンプリングレートから、電池の状態をいかに診断するか、ということに着目して研究を進める。低周波のインピーダンスからは限られた情報しか得られないが、長期運用によって生じる不具合は低周波でも顕在化すると予想され、その状態を判断することは可能と考えられる。また、この低周波サンプリング間隔から電池の状態を診断する技術は民生分野でも活かすことは可能であると考えられる。

同一バッテリーを 10 年以上に渡って運用し続けることは宇宙分野特有であり、バッテリーの交換を行う民生分野では生じない不具合がバッテリーに発生することが考



えられる。また、真空や無重力環境、厳しい温度変動、長期間運用などによって、バッテリーに生じる不具合を整理し、かつその不具合を検知する仕組み、及びそのような状態に陥った際にどのように対処することで運用を継続することができるか、もしくは運用を終了すべきなのか判断できるようにすることは、宇宙分野ならではの研究であり、非常に重要である。

バッテリーを交換できないという制約があるのは宇宙機特有の制約であるものの、民生分野においてもバッテリーに生じている不具合を検知できることは非常に有益である。例えば、2010年頃より市場に広まった電気自動車には、多くのリチウムイオン電池が搭載されている。また、2008年に就航したボーイング社 B-787 にもリチウムイオン電池が搭載されている。これらは宇宙機と同様に、大きな容量のバッテリーを搭載し、民生分野の中でも温度変化が比較的に大きい。そのため、利用方法によってその劣化具合は大きく変わり、例えば B-787 については、まだ規定の運用日数に達していないバッテリーであったにも関わらず、2014年に離陸した航空機のバッテリーに不具合が生じたために緊急着陸するという事故があった。確かに民生分野では定期的な車検や点検によって不具合の兆候を見つけることは宇宙機に比べて容易であり、かつ兆候があった場合には交換する、という対処ができるものの、その時々で安全であるかどうかを精確に見極めることはバッテリーを安全に利用するために必須である。

## 2.5 参考文献

1. 川口貴弘, 丸田一郎, 馬場厚志, 足立修一, “拡散現象を考慮した電気自動車用二次電池の連続時間システム同定,” 測定自動制御学会論文集, vol.49, no.7, pp.670-677, 2013.
2. S. Piller, M. Perrin, and A. Jossen, “Methods for state-of-charge determination and their applications,” *Journal of Power Sources*, vol.96, no.1, pp.113-120, June 2001.
3. M. A. Roscher, O. S. Bohlen, and D. U. Sauer, “Reliable state estimation of multicell lithium-ion battery systems,” *IEEE Transactions on Energy Conversion*, vol.26, no.3, pp.737-743, September 2011.
4. M. Dubarry, V. Svoboda, R. Hwu, and B. Y. Liaw, “Incremental Capacity Analysis and Close-to-Equilibrium OCV Measurements to Quantify Capacity Fade in Commercial Rechargeable Lithium Batteries,” *Electrochemical and Solid-State Letters*, 9 (10) A454-A457 2006.
5. 森田朋和, 門田行生, 本多啓三, 内部状態の推定により電池の健全性を可視化する充電曲線解析法, 東芝レビュー, vol.68, No.10 (2013).
6. 竹野和彦, 金村聖志, 携帯電話用リチウムイオン電池の低周波インピーダンスと電池容量劣化特性, 信学技報, EE2009-29 (2009).
7. 岡田修平, 吉武哲, 富永由騎, 姉川 彰博, リチウムイオン電池の劣化診断技術の開発, 横河技報 Vol.56 No.2 (2013)
8. Kohei Tanaka, Yutaka Matsuno, Yoshihiro Nakabo, Seiko Shirasaka, Shinichi Nakasuka, Toward strategic development of hodoyoshi microsatellite using assurance cases, 63rd International Astronautical Congress 2012, IAC 2012 - Naples, Italy

# 第3章 インピーダンス情報を利用した宇宙機搭載電池の内部状態推定方法

## 3.1 直流抵抗の変化を利用した宇宙機搭載電池の健全性評価

### 3.1.1 宇宙機の仕様

宇宙機搭載電池の評価のために、東大/NESTRA で共同開発した「ほどよし衛星3号機」に技術実証モジュールを搭載した。このモジュールには、宇宙での動作実績のない電池が2種類搭載されており、この両電池の動作の健全性を評価することを目指した。動作の健全性は充放電カーブおよび直流抵抗を通して行うこととした。

技術実証モジュールの仕様を表2に、システムブロック図を図12に、外観を図13に示す。本モジュールに搭載した電池は、技術実証モジュールの主電源ではないために、充放電時の電圧以外に、開放電圧の測定を行えることが特徴である。

3直列構成のオリビン電池と2直列構成のイオン液体電池の2種類の電池を軌道上での技術実証のため搭載した[1]。オリビン電池はモジュール内に設置され、イオン液体電池はモジュールの壁面に張り付けることで設置されている。イオン液体電池の不揮発性の電解液を利用しているという特徴を活かすために特に樹脂によるポッティングは施さず、通常のラミネートタイプのセルに対して行われる面圧をかけずに搭載している(図2赤枠)。

搭載しているバッテリーの電圧・電流は毎秒10bit精度で測定され、それぞれ最大50msecのサンプリング間隔でデータを測定することが可能である。また、それぞれのバッテリーの温度を1点ずつ測定している。

地上で充放電試験を実施した際の取得データを図3、図4に示す。充電はCC-CV方式で行われており、放電はCR放電としている。地上からコマンドを送信することにより、充電時間、充電停止条件、休止時間と放電時間、放電停止条件、そして高速サンプリングを継続する時間を指定することが可能である。

表2 技術実証モジュール仕様

大きさ	100x100x100 mm 以内
重さ	1 kg 以下
消費電力	3 W
電池試験系統	2 ch
サンプリング間隔	定常 1 sec / 高速 50 msec
測定分解能	10 bit
充電方式	CC-CV 充電
充放電電流	充電：250 mA 放電：100 mA
放電方式	CR 放電 (100Ω)

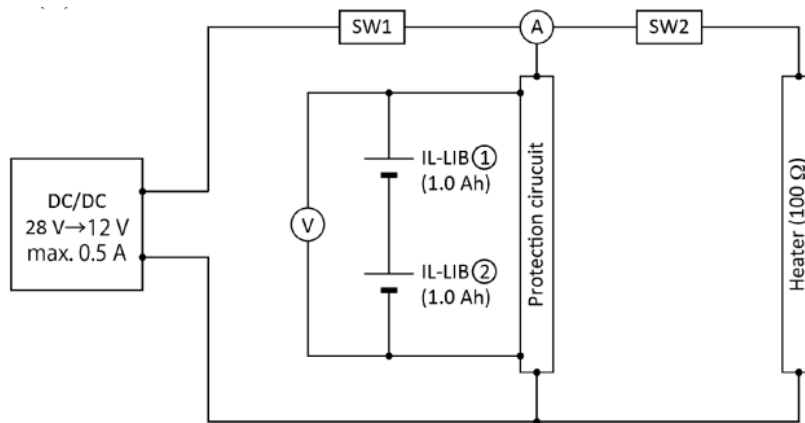


図 12 技術実証モジュールシステムブロック図 [1]

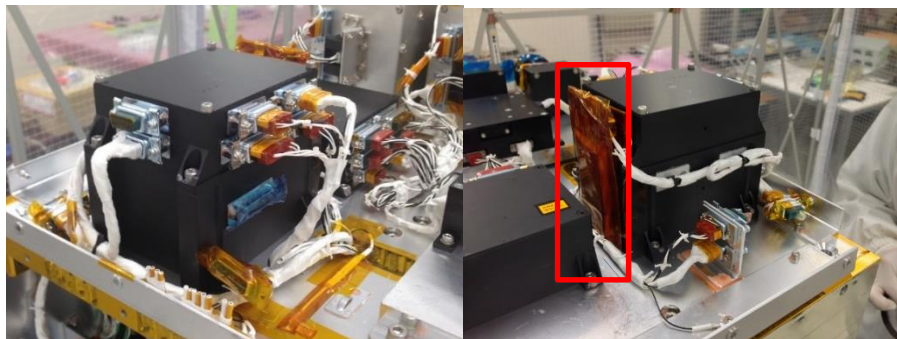


図 13 技術実証モジュール外観

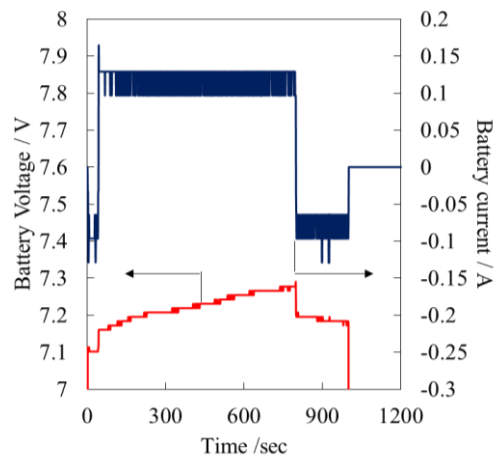


図 14 地上でのイオン液体電池の動作データ

### 3.1.2 軌道上電池の状態推定

以下では技術実証モジュールに搭載したイオン液体電池の地上と比較した軌道上での動作性能について記載する。

搭載したイオン液体電池はラミネートタイプの電池である。ラミネートタイプの電池は、揮発性の電解液を利用した場合には、真空中に晒すことで内部に微量に存在するガスが膨張することから、電池が膨らむのが一般的である。そして、電池は膨らむことにより極板間距離が離れるために、直流抵抗は増大する。この場合には、充放電特性も直流抵抗の増大によって大きく変化する。また、軌道上では地上とは異なる重力環境となるために、この環境変化による充放電性能の変化も生じうる。さらに、放射線環境により電池内部の組成が変化することによる充放電性能の変化も生じる可能性はある。

よって、電池の充放電性能の変化を直流抵抗および充放電特性の観点から確認するために、地上と軌道上で同一の充電状態から同一の条件で充放電を実施し、その結果を比較することで、軌道上での健全性を確認することとした。

図 15 に、同一の充電状態における軌道上および地上における充放電特性の比較結果を示す。地上において、軌道上と同じく  $0.2\text{ A}$  で 20 分充電し、5 分間開放電圧状態とし、 $100\ \Omega$  の定抵抗状態で放電を 30 分行ったところ、軌道上におけるライン抵抗による損失を加味することで両者の充放電特性は一致した。

ここから、イオン液体電池は軌道上においても、地上と同様の充放電性能を発揮していることから、環境由来の内部状態変化は生じていないことが分かった。

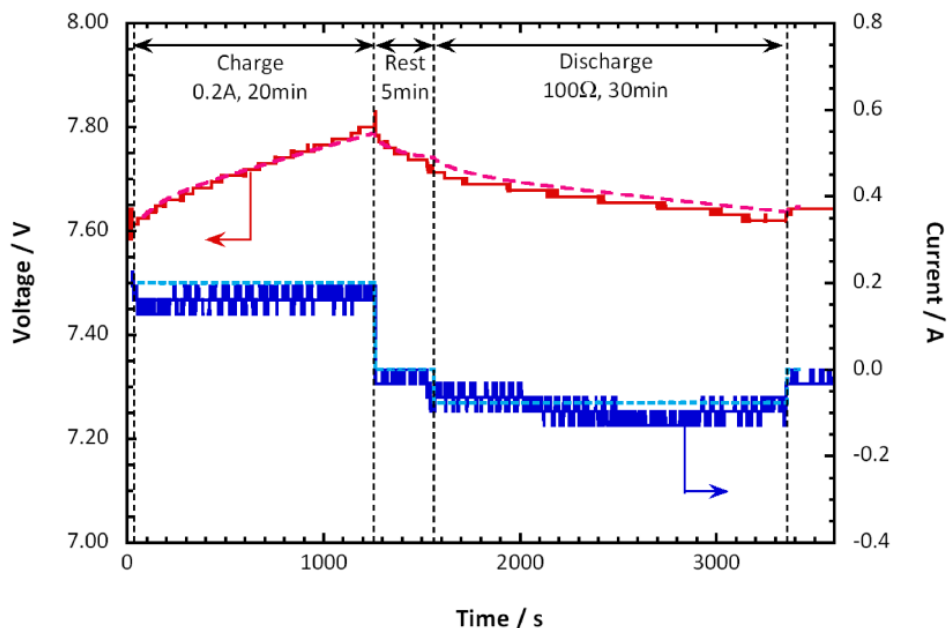


図 15 地上における充放電と軌道上での充放電の比較[1]

## 3.2 負荷変動を利用した宇宙機の内部状態推定

宇宙機の長期運用化に向けて、限られた情報しか得られない宇宙機においても、負荷変動より低周波領域の AC インピーダンスを算出することが試みられている [2] [3].

以下では、JAXA が開発した「れいめい(INDEX)」衛星を対象として宇宙機搭載電池の内部状態を推定した手法について記載する。

### 3.2.1 宇宙機の仕様

2005 年に打ち上げ現在も運用が続けられている、「れいめい(INDEX)」衛星へと搭載したリチウムイオン二次電池を対象に実施した内部状態推定について以下記載する。

れいめい衛星の搭載バッテリーには 3 Ah 級リチウムイオン二次電池が使用された。このバッテリーでは正極はスピネルマンガン系材料を、負極にはグラファイト系炭素が使用されていた。「れいめい」では 7 セルを直列に接続して一系統分の直列接続とし、2 系統を並列に接続してバッテリーを構成した。電源システムの構成図を図 16 に、バッテリーのモニタリングに関する仕様を表 3 に示す。

れいめい衛星は衛星に搭載したバッテリーと同様のバッテリーを利用して、同一条件で充放電を繰り返すことで、軌道上バッテリーの性能変化を確認していた。バッテリーの充放電サイクルのデータ例を図 17 に、その充放電サイクルにおける日陰時の放電末期電圧の推移を図 18 に示す。

結果としては、軌道上バッテリーは 10 年経過してなお充放電を繰り返しているが、地上で充放電を繰り返していたバッテリーは 5 年目に電圧が十分に確保できない状態となり試験は中断された。

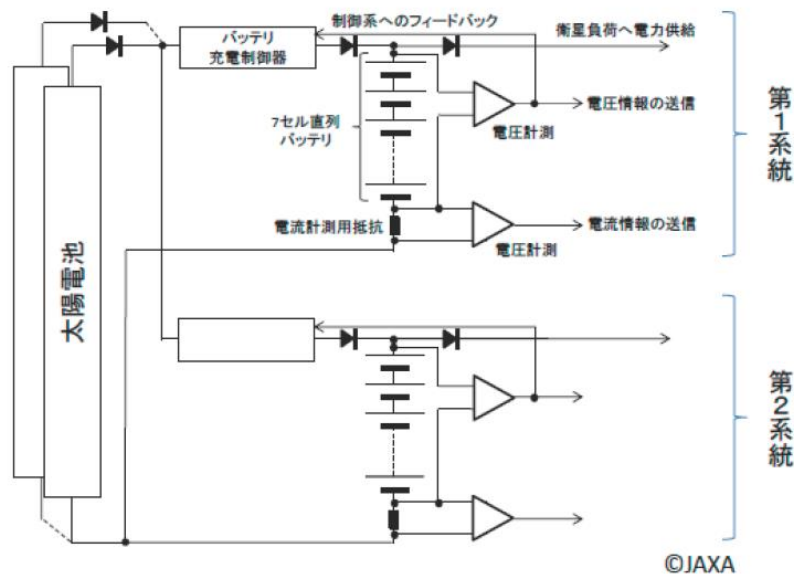


図 16 「れいめい」衛星における電源系ブロック図 [5]

表 3 バッテリモニタリングの仕様

Sample rate	1/8 Hz
Resolution	128 mV (18.3 mV / cell)

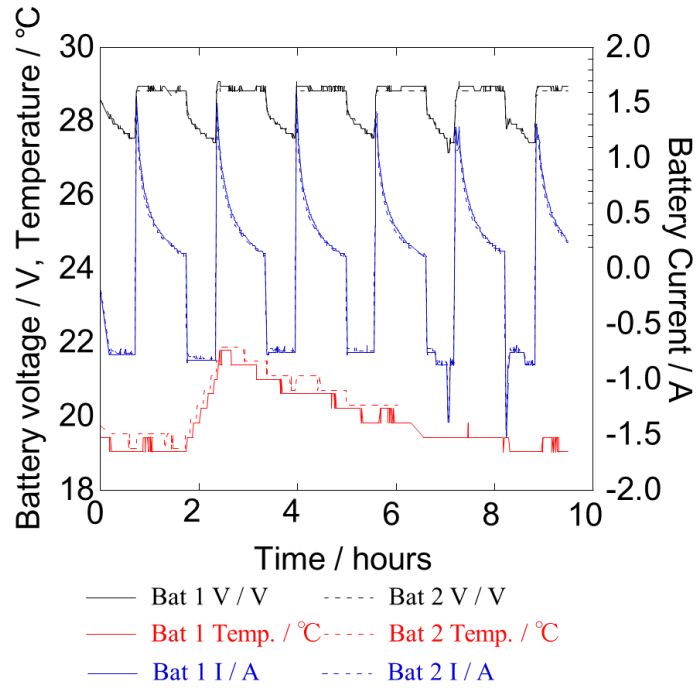


図 17 「れいめい」衛星の充放電サイクルデータの例 [6]

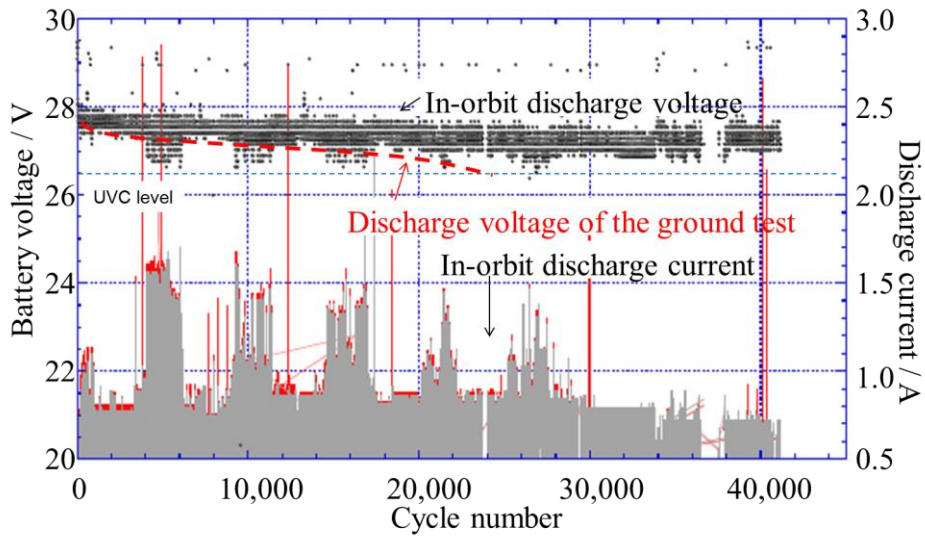


図 18 地上および軌道上で充放電を繰り返したバッテリーの性能比較 [6]

### 3.2.2 内部状態推定について

#### 3.2.2.1 DC 抵抗の算出方法

宇宙機は日照日陰の切り替えタイミングや日陰時に通信やミッション観測を行うことにより、定期的に大きく負荷電流が変動する。そこで、図 19 に示すように、日陰から日照に切り替わる際のデータを利用して DC 抵抗を算出した。れいめい衛星は 1/8 Hz と低サンプリング頻度のデータ取得であるために、確からしい DC 抵抗算出のために、同時期のデータを重ね合わせて DC 抵抗を算出した。DC 抵抗は負荷の変動が安定した際のデータを利用して算出した。日照日陰切り替え時の負荷変動の履歴を図 20 に示す。ここから、DC 抵抗に関しては、10 年を超えて充放電を繰り返しているにも関わらず、運用年数を経ても大きく変化していないことが読み取れる。よって、DC 抵抗だけでなく AC インピーダンスの算出を試みた。

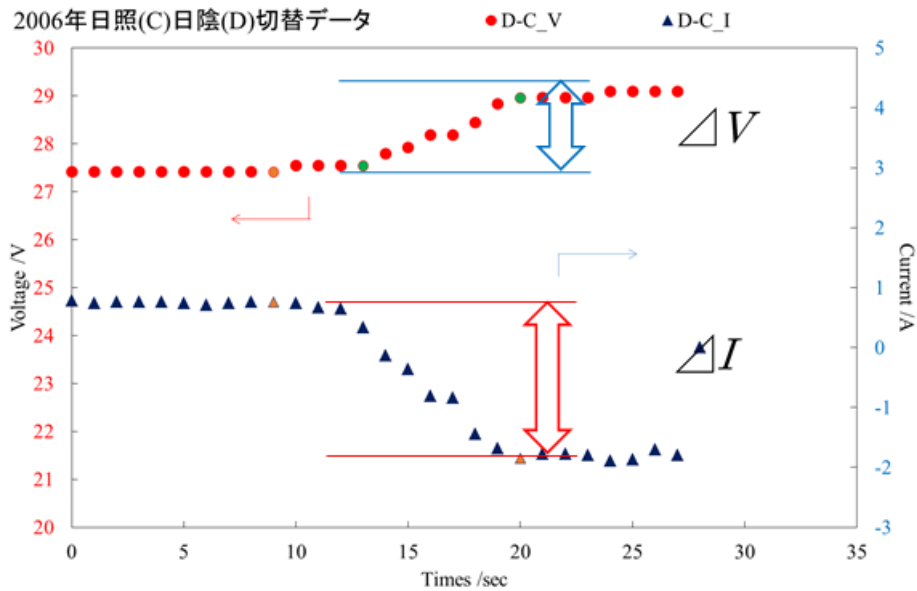


図 19 DC 抵抗の算出方法



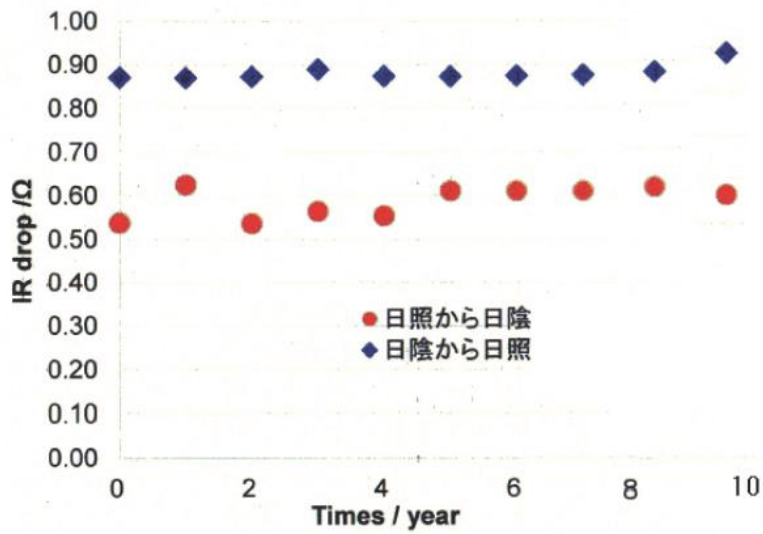


図 20 DC 抵抗の変化 [6]

また、れいめい衛星は 2 系統のバッテリーを並列に搭載している。劣化による両バッテリーの性能のばらつきを確認するために、図 21 に示すように、深い放電深度で大きく負荷電流を変動させた際の電圧の応答を確認した。結果として負荷電流を変動させた際の両バッテリーの放電電流が揃っていることから、両バッテリーの劣化状態は均一状態にあることが分かる。

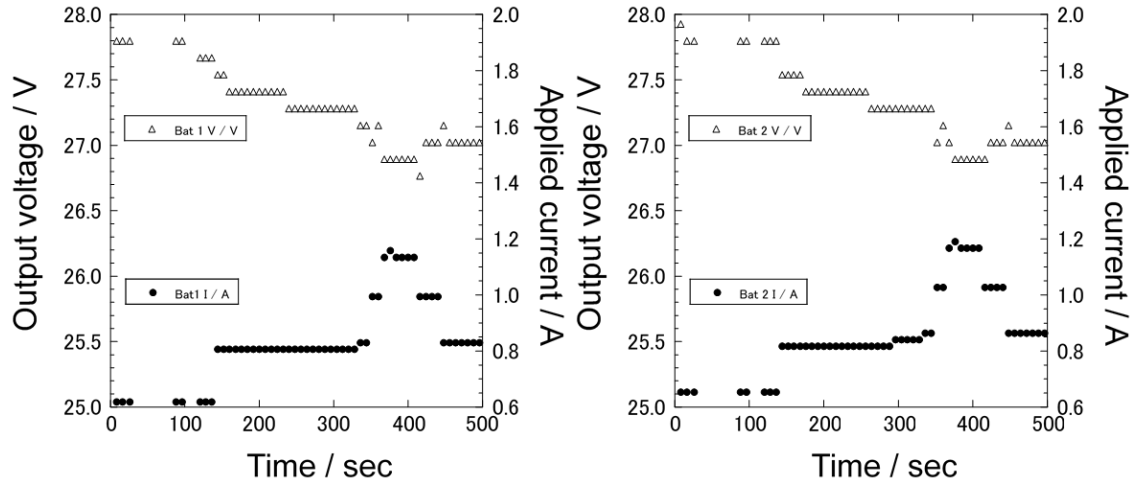


図 21 れいめい衛星における負荷変動実行時のデータ例 [6]  
左) バッテリー A 系統, 右) バッテリー B 系能の電圧と電流

### 3.2.2.2 AC インピーダンスの算出方法

れいめい衛星は通常の宇宙機におけるデータサンプリング間隔よりも遅い 1/8 Hz でのデータ取得を行っており、かつデータの分解能も 8 bit 程度と近年の宇宙機と比べると低分解能である。サンプリング間隔よりも高周波成分のインピーダンスを算出することはできないために、今回は 1/8 Hz 以下のインピーダンス算出を試みた。図 21 より、両バッテリー系統の状態は揃っていると考えられることから、れいめい衛星に搭載しているすべてのセルの状態はほぼ均一であると仮定してインピーダンスの算出を試みた。

インピーダンスの算出に向けて、まずは等価回路を想定した。1 Hz 以下の低周波領域のインピーダンスを算出するため、1 Hz より高周波に表れる成分を抵抗  $R_{sol}$  と近似し、図 22 に示すような等価回路を想定した。この等価回路は AC インピーダンスの低周波領域の情報を表す等価回路として知られている。図中で  $R$  は抵抗成分を、 $C$  は容量成分を、 $W$  はワルブルグインピーダンスをこの想定した等価回路において、図 23 に示すような負荷変動を与えた際の電圧の応答から、インピーダンスの算出を試みた。

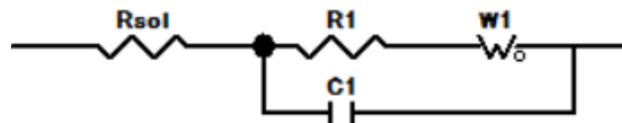


図 22 想定した等価回路

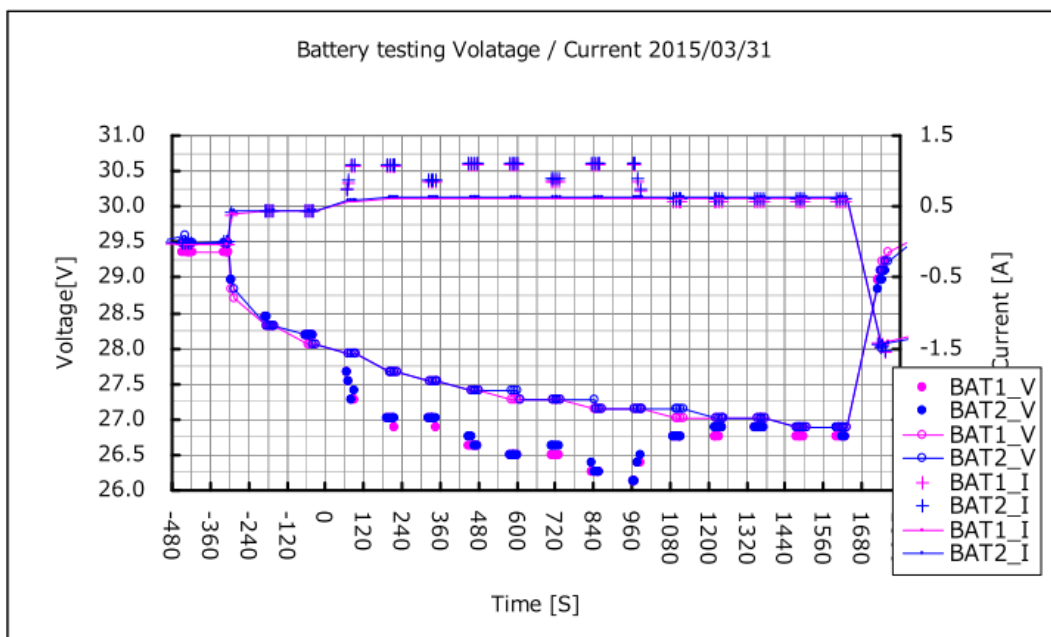


図 23 れいめい衛星の負荷変動時の電圧の応答 [5]

また、図 24 に、想定した等価回路における、負荷変動時の電圧・電流データより算出したインピーダンスを、そして運用年数によるインピーダンスの変化を図 25 に示す。図 24 より、宇宙機搭載状態であったとしても、地上におけるインピーダンスの測定装置での測定結果と一致することから、低周波領域であればインピーダンスが算出可能であることが分かる。なお、図 25 のデータは、図 24 における低周波領域の傾きと実軸との交点の値をプロットしている。

結果として、DC 抵抗においては運用年数を重ねることにより変化は生じていないものの、AC インピーダンスについては右肩上がりに増加していることが分かる。

よって、れいめい衛星のように 1/8 Hz 程度のサンプリング頻度しか有しないような宇宙機であったとしても、低周波領域におけるインピーダンスの算出および変化を検出することは可能であることが分かった。

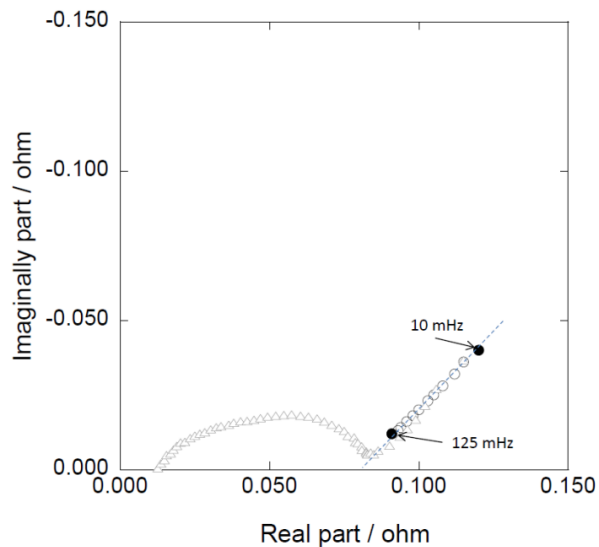


図 24 AC インピーダンスの算出結果および地上保管セルにおける AC インピーダンスの測定結果との比較 [5]

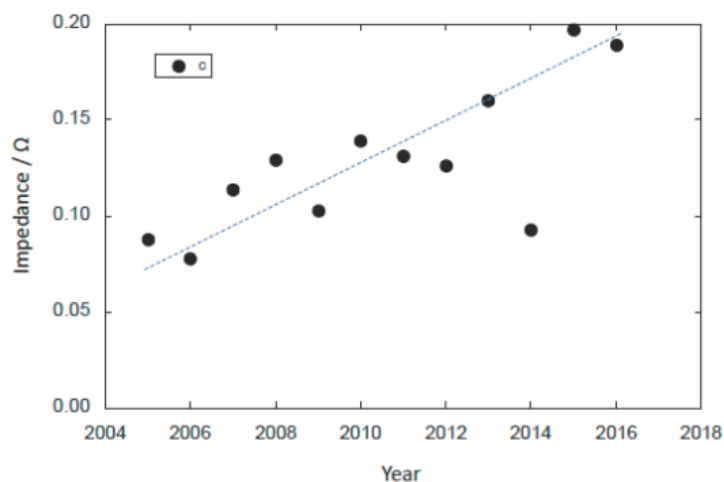


図 25 れいめい衛星搭載電池の AC インピーダンス変化 [5]

### 3.3 微分容量を利用した電池の充放電状態の推定

充電状態(SOC : State Of Charge)により AC インピーダンスは異なる値を取るために、負荷変動による AC インピーダンスを算出し、その変化を確認する上で最も重要となるのは、比較する際の SOC を揃えることである。よって、以下ではオリビン型電池を対象に、SOC を推定する方法について検討した。

#### 3.3.1 充放電中の電池におけるインピーダンスの変化

まず、充放電中における内部状態を理解するために、充放電流のインピーダンスを異なる SOC で測定した。図 27 と図 28 に SOC が異なる状態で測定したオリビン電池のインピーダンスを示す。SOC の調整およびインピーダンスの測定には NF 回路設計(株)社製 Electrochemical Analyzer (As-510-ECA) 及び SERVO Analyzer FRA5104 を使用した。

SOC を設定するために、図 26 に示すように、23°C環境下において、1Cにて CC-CV で2時間充電した際の状態を満充電状態と規定し、電池が有する全容量 100 % は、23°C環境下において、1Cにて CC-CV で2時間充電した後に 2V まで 1C で放電した際の容量によって規定した。よって、試験では満充電状態にした後に、全容量の 10 % 分の容量を 1C で放電することにより SOC は調整した。

図 27 は、満充電状態から SOC 10% ずつ放電した直後にインピーダンスを測定した結果を表し、図 28 は完全放電状態から SOC 10% ずつ充電した直後に測定した結果を表す。両図から分かるように、高周波領域では一致しているインピーダンスが、1 Hz 以下の低周波領域においては、容量成分が SOC に応じて差が生じている。

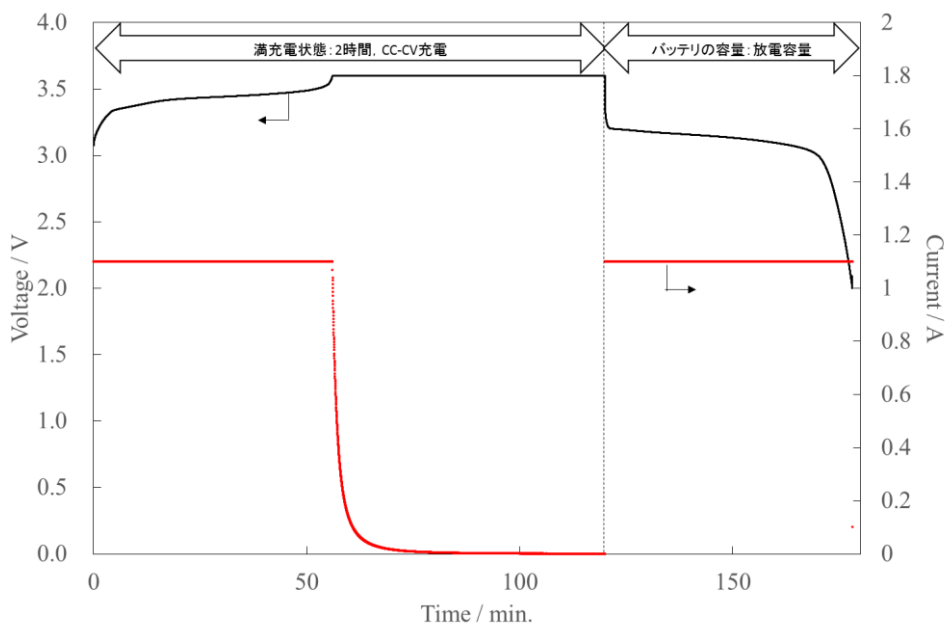


図 26 満充電状態およびバッテリーの容量

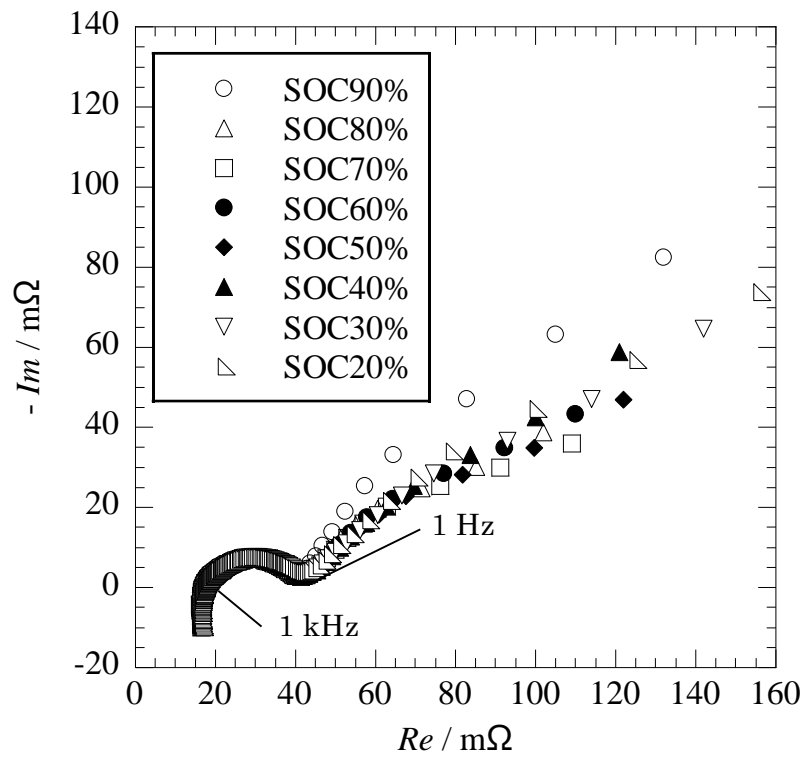


図 27 SOC に応じたインピーダンス測定結果(放電)

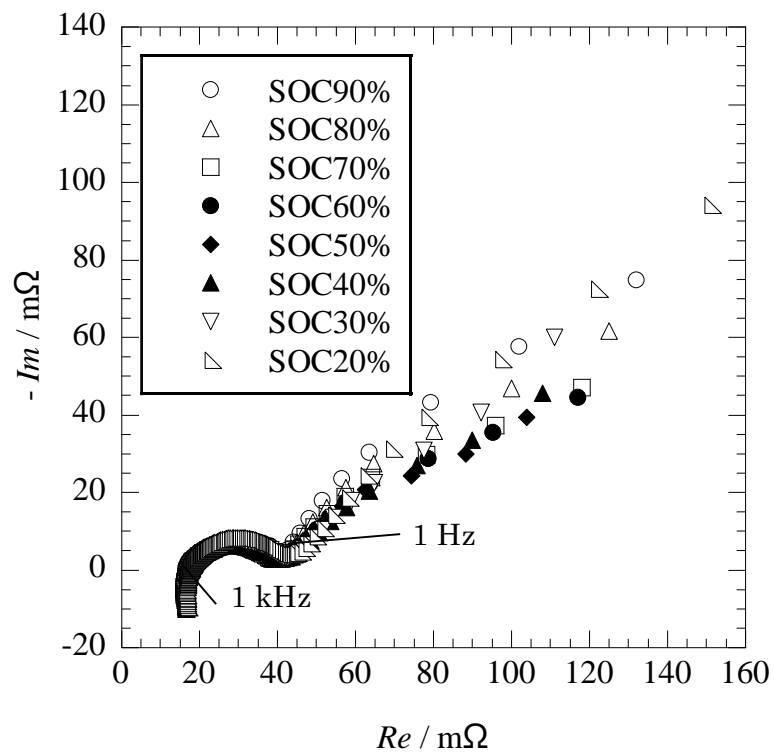


図 28 SOC に応じたインピーダンス測定結果(充電)

図 27 と図 28 に示したインピーダンスの測定結果に対して、特に SOC に応じて変化が顕著であった低周波領域の容量成分を抜粋したデータを図 29 と図 30 に示す。両図では特に 0.1 Hz, 0.01 Hz, 0.001 Hz のデータを各 SOC で示している。

容量成分に関して、確かに SOC に応じて異なる値を取っており、更に、低周波であるほどに SOC に応じて顕著に異なる値を示していることが分かる。この 0.01 Hz 以下程度と極低周波領域のインピーダンス情報を利用することで、状態推定することを以下では試みる。

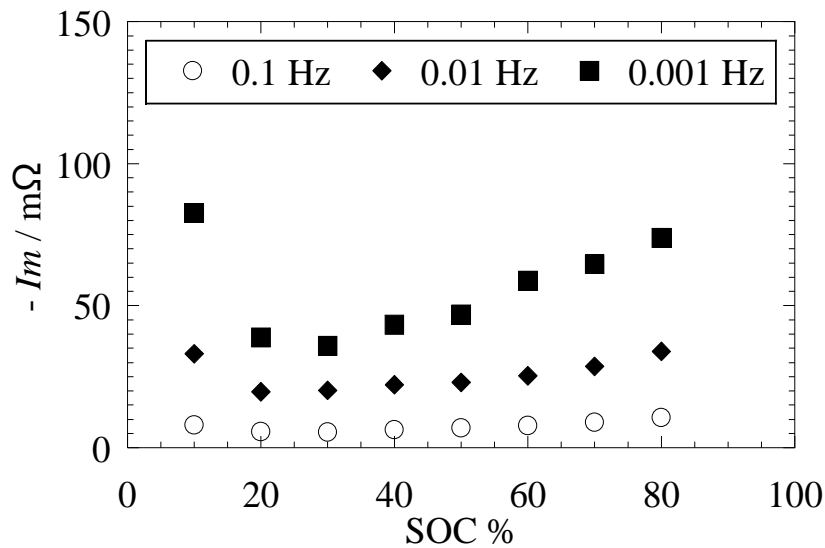


図 29 低周波におけるインピーダンス容量成分の測定結果(放電時)

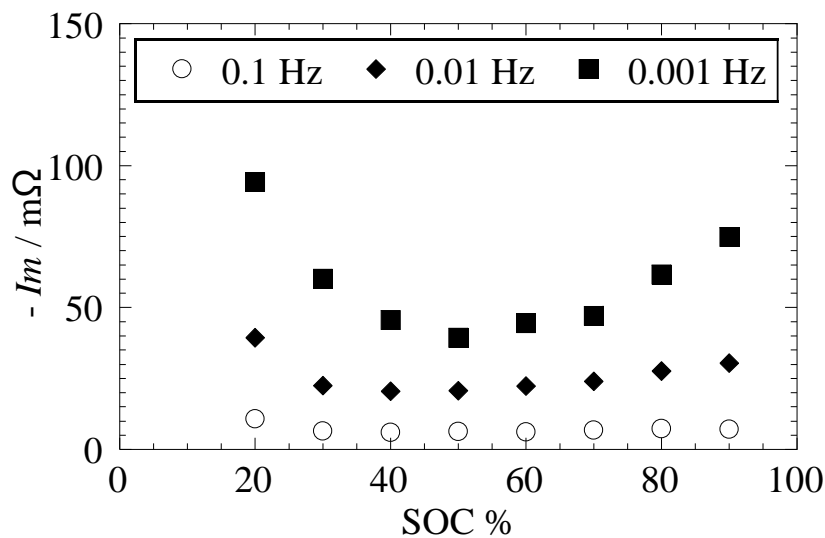


図 30 低周波におけるインピーダンス容量成分の測定結果(充電時)

インピーダンス解析装置を利用して測定したインピーダンスの値と、充放電データから算出した微分容量を比較のために、図 29 と図 30 に示したインピーダンスの測定結果から、1 mHz における容量成分( $Im$ )を利用して、式(3)によって容量  $C_{mon}$  を算出した。算出した結果を図 31 に示す。

$$Z'' = \frac{1}{j\omega C_{mon}} \quad (3)$$

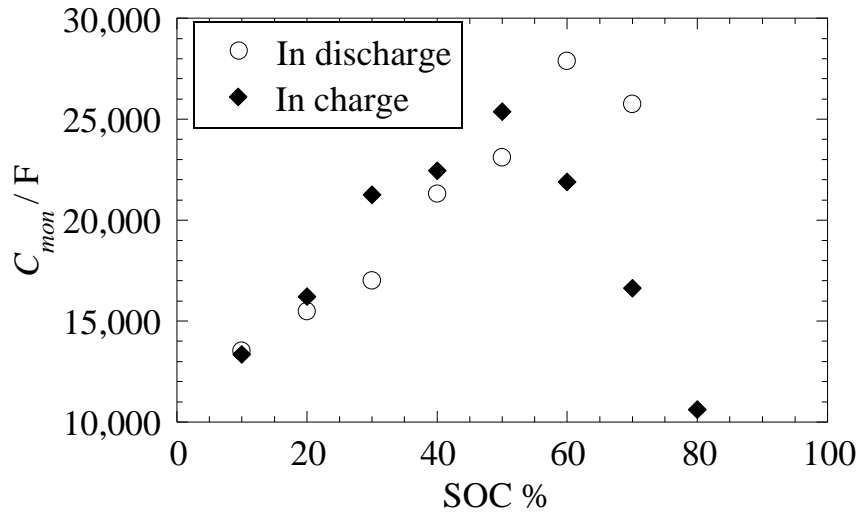


図 31 インピーダンス解析装置を利用して測定した 1 mHz における容量の算出結果

### 3.3.2 微分容量の算出

次に、充放電データからインピーダンス情報を取得するために、その算出方法について検討した。電池の劣化や内部状態の電気化学的な変化を非破壊に評価する手法として、インピーダンス測定に加え  $dQ/dV$  曲線解析という方法がある[5] ~ [9]。この  $dQ/dV$  によって算出される容量成分を微分容量と呼称する。微分容量は、ある電流量が流れた際の電圧変化の比で表され、電池内部における電極表面の状態を反映することで知られている。また、微分容量は、電荷の総量の変化を電圧変化の差で割った値であることから、縦軸に電圧、横軸に電流量を取った際の傾きの逆数に相当する。

Dubbary らは 0.5 C 以下での充放電であれば、微分容量は等しく確認できることを確認した。しかしながら、宇宙機ではより高レートで充放電する可能性もあるために、1 C で充放電している際のデータを利用して微分容量の算出を試みた。図 32 に微分容量の算出結果を示す。DC 抵抗による電圧降下を考慮し、電圧値を補正することにより、レートは異なるものの、微分容量により算出されるピークは一致することが確認できた。

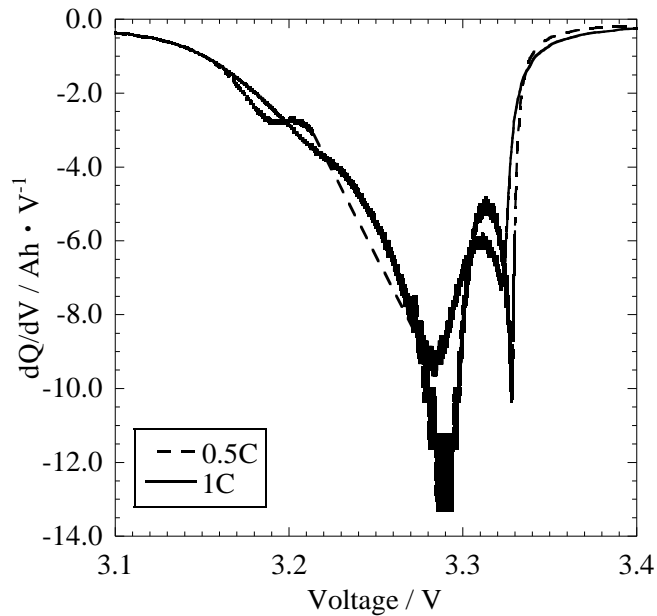


図 32 微分容量の算出結果



図 33 に、オリビン電池を 23°C にて 1.1 A (1 C 相当) で充放電した際の、容量変化に対する電圧の変化を示す。この充放電曲線は縦軸に電圧を、横軸に充放電容量を示している。図 33 における傾きが微分容量となる。この充放電データを利用して、微分容量の算出した。この充放電曲線から微分容量を算出することで、4.1 節に示した充放電状態に応じた低周波領域におけるインピーダンスを把握し、電池の内部状態を推定することを試みた。

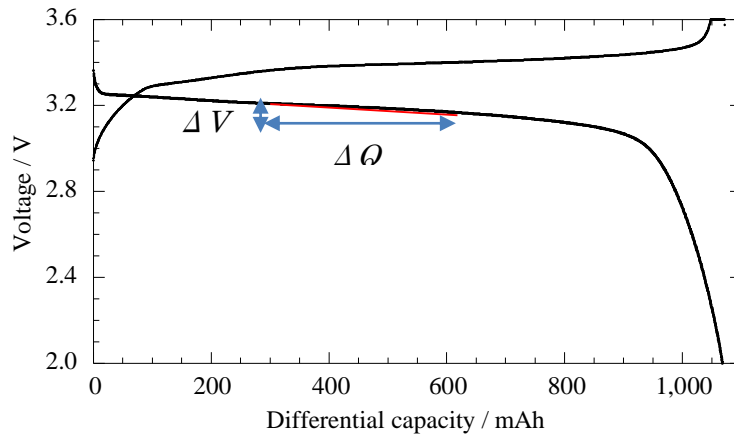


図 33 オリビン型電池の充放電曲線

電荷を  $Q$  [C]、容量を  $C$  [F]、電圧を  $V$  [V] とすると、一般的に 3 つの値の関係は式(1)で表される。

$$Q = C \times V \quad (1)$$

また、式(1)を時間微分することによって式(2)を得る。ここで、 $i$  [A] は電流を表し、ある時間変化における電圧変化で割ることによって微分容量  $C$  [Ah/V] は算出される。

$$i = C \frac{dv}{dt} \quad (2)$$

図 33 に示す充放電データから、式(2)を利用して、低周波領域のインピーダンスを算出するために、 $dt=60$  における微分容量  $C$  を算出した結果を図 34 に示す。縦軸は微分容量 [Ah/V] を、横軸は SOC % を表す。図 29、図 30 で得られたインピーダンス測定装置を利用して求めた測定結果と同様に、 $dQ/dV$  によって算出した容量成分も SOC に応じて異なる値を示していることから、以下ではこの計算によって算出した微分容量と、インピーダンス解析装置による測定結果を比較することで、その関係を明らかにする。なお、便宜上充電の際の微分容量が負に、放電中の微分容量が正となるように計算している。

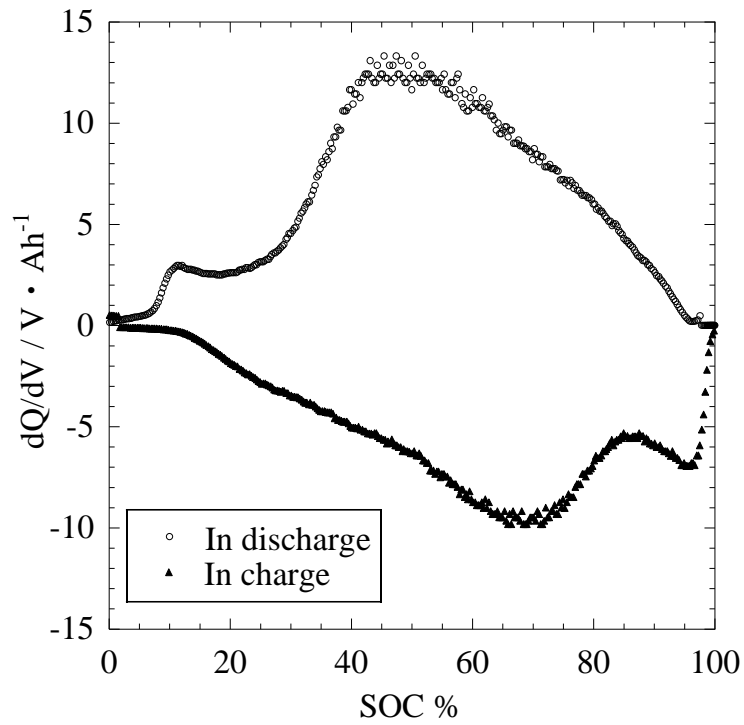


図 34 SOC に応じた  $dQ/dV$  曲線解析による微分容量

インピーダンス解析装置を利用したインピーダンスの測定結果との比較のために、図 34 のデータから、SOC に応じてより特徴的に変化している  $dt=60$  における微分容量の絶対値を容量  $C_{cal}$  として、SOC=10% ごとに抜粋し、図 35 に示す。

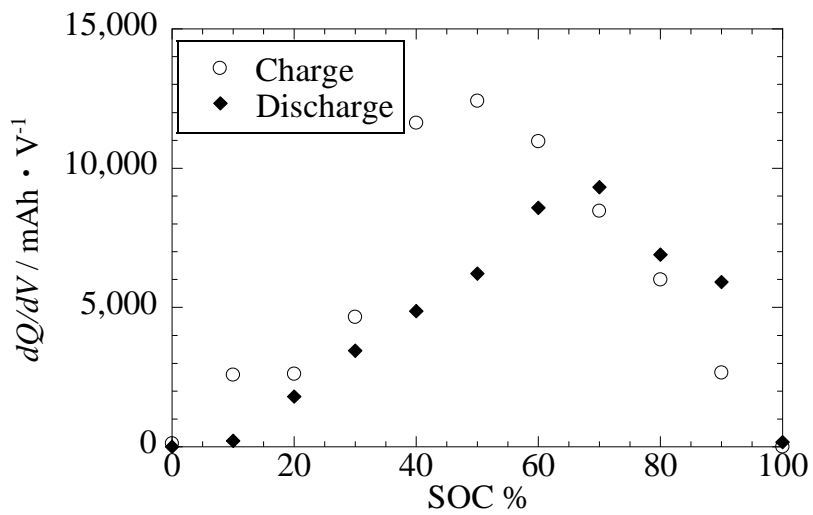


図 35 充放電データから算出した容量成分

### 3.3.3 インピーダンス測定より算出した容量と充放電データより算出した微分容量の比較

図 36 及び図 38 に、充電時・放電時各々の  $C_{mon}$  と  $C_{cal}$  の、SOC ごとの値を比較した結果を示す。横軸は充放電データから算出した容量を、縦軸はインピーダンス測定装置から算出した容量を示す。図 37 には AC インピーダンスの 1 mHz における大きさを縦軸に、横軸に放電データから算出した微分容量を横軸とした結果を示す。

図 36 から、SOC=20%の値が  $C_{mon}$  と  $C_{cal}$  とともに最も小さく、充電状態に応じて右肩上がりに比例関係にあり、 $R=0.96$  と強い正の相関があることが分かった。また、図 38 からも、放電時とは異なる関係ながらも、充電時においても同様に  $C_{mon}$  と  $C_{cal}$  は強い正の相関のあることが分かった。

いずれの結果からも、SOC70%以下の各値には強い正の相関があることが分かった。また、図 37 から、AC インピーダンスの大きさと微分容量に相関があることが分かる。ここで、微分容量はある時間に移動した電荷の総量と電圧の比により算出される成分であるが、時間間隔が一定であることから、電流と電圧の比、つまりは抵抗成分とも相関があると言える。また、AC インピーダンスの実数成分  $Re$  と虚数成分  $Im$  それぞれを二乗した和の平方数  $Z (= \sqrt{Re^2 + Im^2})$  は DC 抵抗と等しいとも言われている。ここから、実際に微分容量と AC インピーダンスの計測結果とも相関を持つことが、実験的にも確認された。

ただし、SOC80%以上の  $C_{cal}$  と  $C_{mon}$  では相関関係はなかった。これは、負極のステージが混合している領域であることが要因と推察されるが、原因の特定には至っていない。ただし、SOC が低い領域では強い相関関係があることから、過放電を防ぐ上では有用であると考えられる。

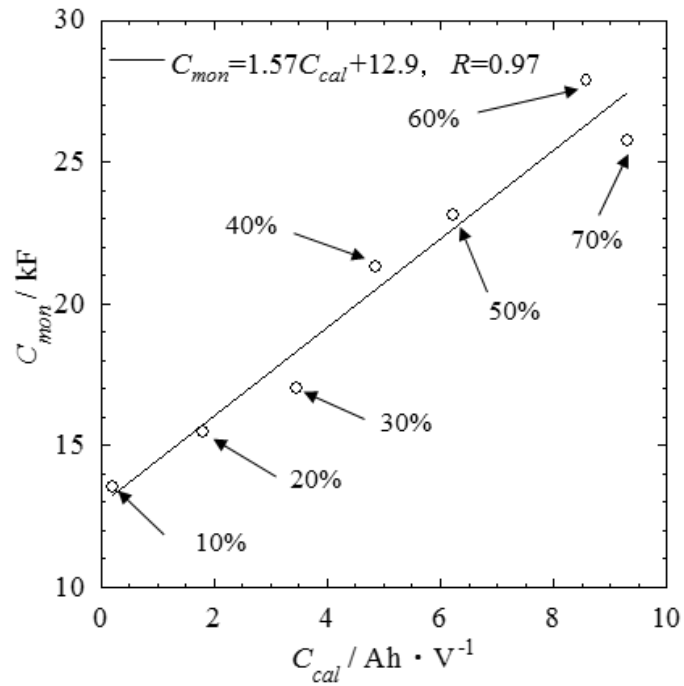


図 36 放電時の算出結果と測定結果の関係

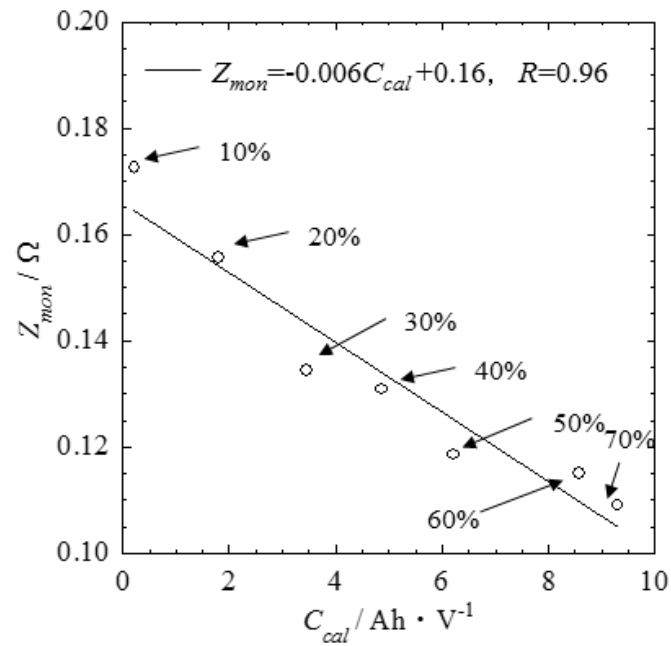


図 37 1 mHz における AC インピーダンスと放電データより算出した微分容量の比較

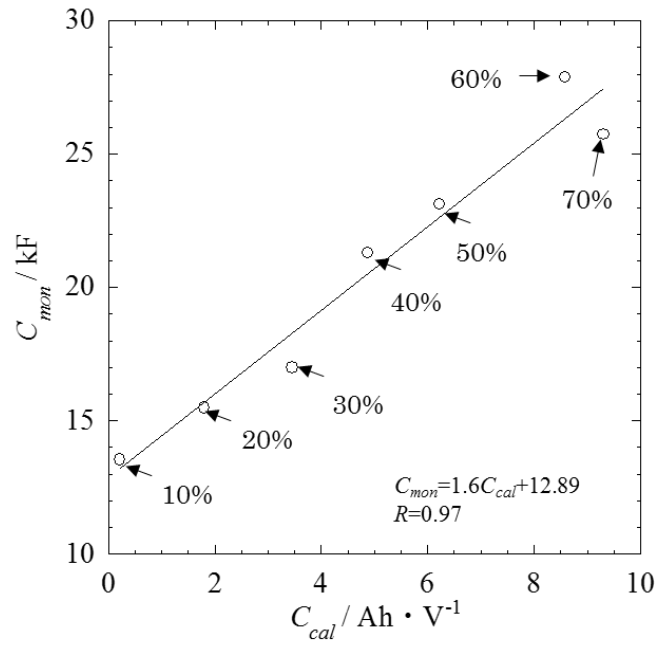


図 38 充電時の算出結果と測定結果の関係

### 3.3.4 負荷が変動した際の微分容量の算出

#### 3.3.4.1 高レート充放電における微分容量の算出

3.3 節までの結果から、微分容量はインピーダンスの極低周波数領域と相関のあることが分かった。そこで、宇宙機搭載電池の内部状態診断に向けて、宇宙機の運用する充放電範囲から、微分容量を算出することを試みた。

宇宙機は、通常最大でも 0.5 C 程度の充放電レートで運用される。微分容量は通常低レートで利用される解析手法であるが、宇宙機適用に向けて、今回は 1 C での充放電を行った際の微分容量算出を試みた。

図 39 に示す充放電データを利用し、3.3 節までの手法により、微分容量を算出した結果を図 40 と図 41 に示す。極低周波の情報を確認するためには、確認したい時定数以上の間隔を開けて微分容量を算出する必要があり、算出結果から、60 sec 以上の間隔を開けて微分容量を算出する必要があることが分かる。ただし、時間間隔が長周期すぎると、例えば図 41 における  $\Delta T = 300$  sec の際のように、本来であれば現れるはずのピークが現れなくなることもある。

算出結果からは、充放電レート  $\div 0.01$  程度の秒数間隔を開けることが好ましいことが分かる。

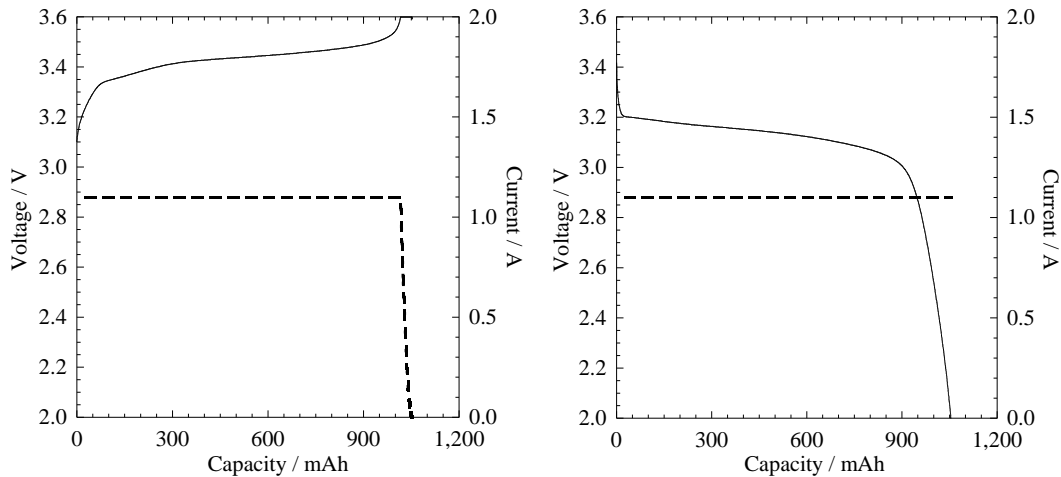


図 39 充放電データ

- 左) 1C で充電した際の電圧変化
- 右) 1C で放電した際の電圧変化

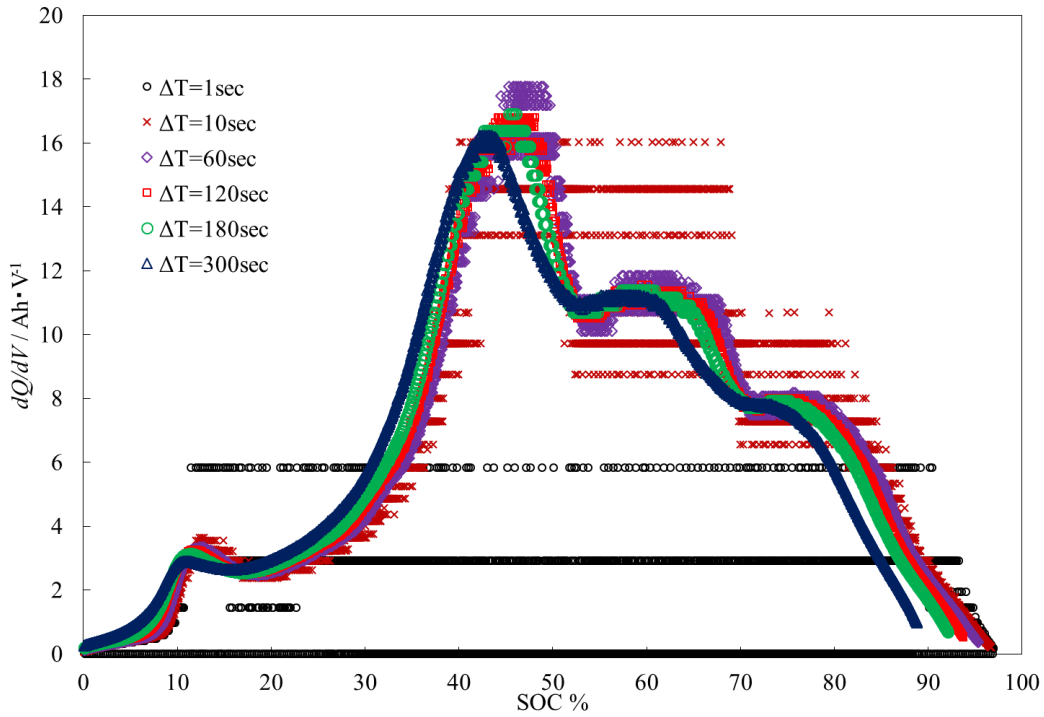


図 40 時間幅ごとによる微分容量の変化(充電時)

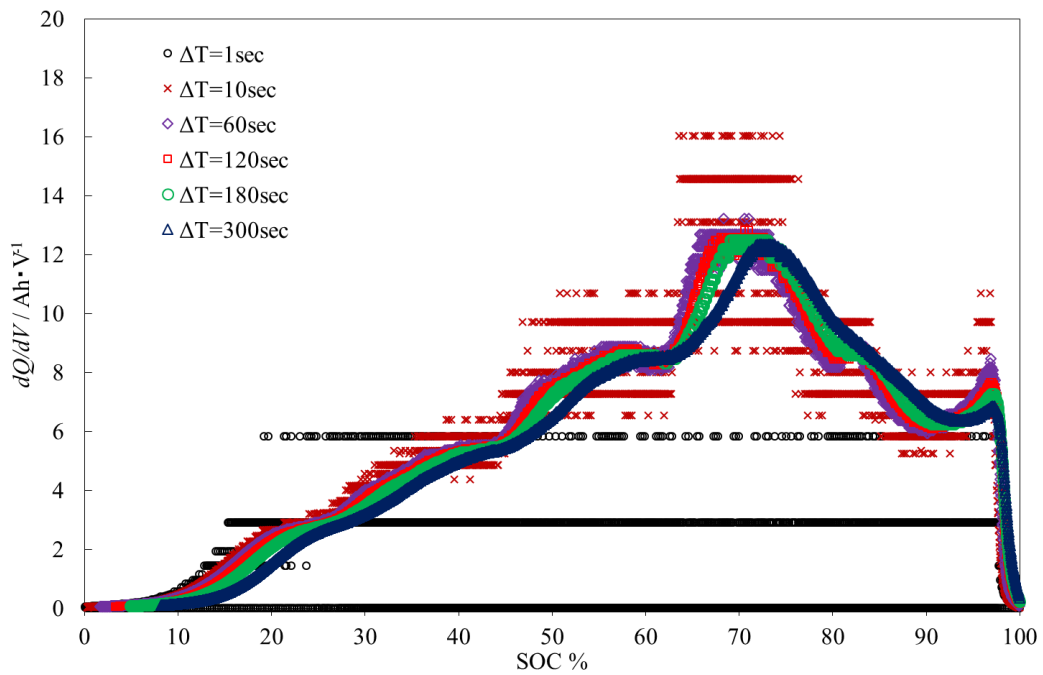


図 41 時間幅ごとによる微分容量の変化(放電時)

### 3.3.4.2 負荷が変動する場合の微分容量

宇宙機の微分容量を算出するにあたって、通常運用においては、必ず負荷変動が生じていることが課題となる。

そこで、図 42 に示すように、1 C で放電していた際に、0.1 C 負荷変動が生じた際のデータを利用して、微分容量を算出することを試みた。日陰時に負荷変動が生じる場合には、多くはヒータの ON/OFF によるものであり、その際の負荷変動は微小である。このことから、負荷変動幅は 0.1 C とした。

この負荷変動に対して、負荷変動時の直流抵抗成分を算出し、放電特性を補正したデータを  $V_{補正}$  有りとして示す。

この補正が有る場合と無い場合の電圧を利用して微分容量を算出した結果を図 43 に示す。また、微分容量の比較のために、同一セルで一ヶ月保管した後に、容量確認を一定負荷で行った際のデータを利用して微分容量を同図に示す。一ヶ月保管した影響により、微分容量は負荷を変動していた場合に比べて大きく生じて入るものの、同一 SOC においてピークが確認できており、正しく算出できていることが分かる。ただし、1 C から 1.1 C に変更していた負荷を 1C に戻した際の電圧データについては補正を加えていないために正しく算出できていない。

結果として、1 Hz と標準的なサンプリングレートでデータ取得している電圧値と電流値を利用して、SOC = 20 % から 80 % と電圧変化が小さく SOC 管理が困難な領域において、充放電データから算出した微分容量は SOC ごとに異なる値を取っており、かつその値はインピーダンス測定装置によって測定した低周波領域におけるインピーダンスと強い正の相関があることが分かった。

また、1 C と比較的高レートで充放電を繰り返した場合であっても、正しく微分容量を算出することが可能であることが分かった。さらに、負荷が変動している歳であっても、微分容量を算出することは可能であることが分かった。

以上のことから、微分容量から SOC 管理が難しいオリビン型電池の SOC 管理を行えることが分かっただけでなく、充放電データから微分容量を算出することによって、電池の内部状態を表す低周波領域のインピーダンスの情報も推定できることが分かった。

つまりは、1 Hz 程度と標準的なサンプリングレートにおける電圧・電流と単純な充放電情報から電池の内部状態を推定できることが分かったこととなり、このことは宇宙機のように限られた情報しか得られないようなシステムであっても電池の内部状態を診断することが可能であることが分かった。



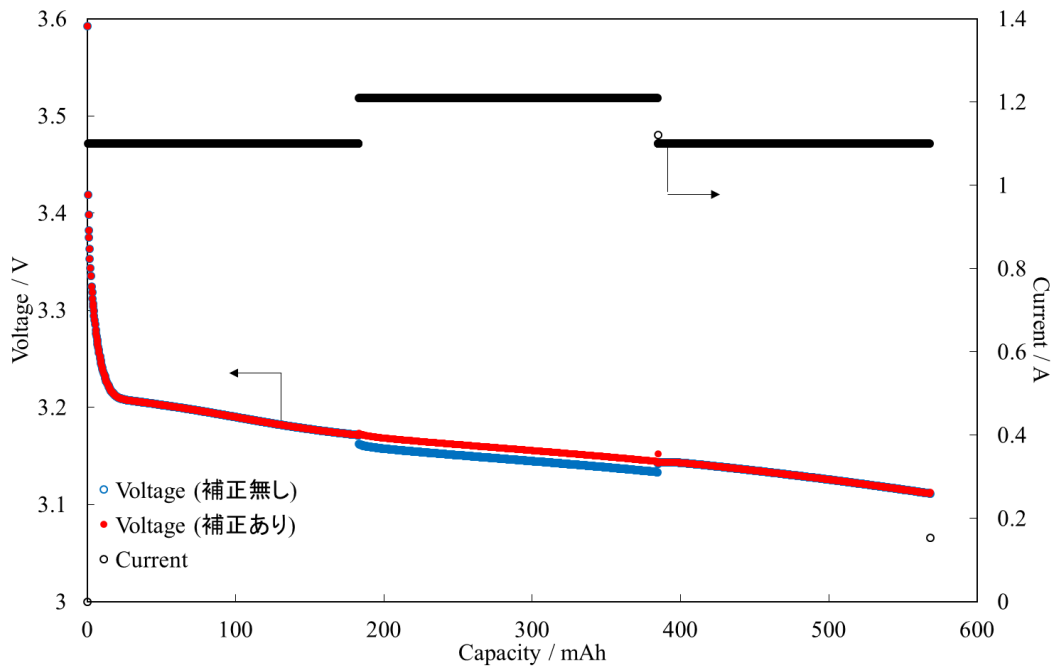


図 42 負荷変動時の電圧応答

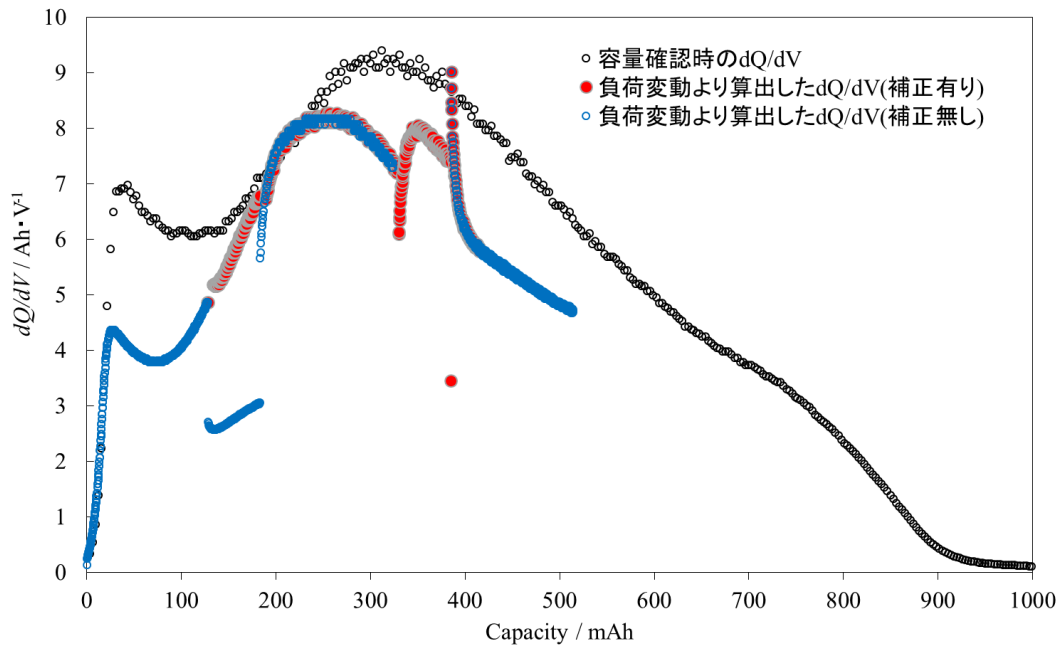


図 43 負荷変動時の微分容量算出結果

### 3.4 参考文献

1. Yamagata, M., Tanaka, K., *et al.*, “The First Lithium-ion Battery with Ionic Liquid Electrolyte Demonstrated in Extreme Environment of Space,” *Electrochemistry*, p 918-924, 2015
2. 田中康平ら, インピーダンス情報を利用した衛星搭載バッテリーの内部状態推定の検討, 宇宙科学連合講演会, 2014.11.13
3. Kohei Tanaka *et al.*, “Toward state estimation of satellite-borne Lithium-ion battery based on impedance data using load current changing,” 30th International Symposium on Space Technology and Science, Kobe, 2015-q-13, 2015.7
4. Sone, Y., Watanabe, H., Tanaka, K., *et al.*, “Long Term Operability of Li-ion Battery under Micro-gravity Condition Demonstrated by the Satellite “REIMEI”,” *Electrochemistry*, 84(1), 12-16. 2016
5. 曾根理嗣, 渡邊宏弥, 田中康平, 福田盛介, 板垣昌幸, Mendoza Omar, 小川啓太, 浅村和史, 山崎 敦, 永松弘行, 福島洋介, 齋藤 宏文, 1K04 「れいめい」衛星における軌道上電源系の健全性管理手法, JSASS-2016-4159, 第 60 回宇宙科学技術連合講演会講演集
6. 曾根理嗣, 田中康平, 福田盛介, 小川啓太, 浅村和史, 山崎 敦, 永松弘行, 福島洋介, 齋藤宏文, 「れいめい」衛星における宇宙環境下におけるリチウムイオンバッテリーの長期運用性, 第 55 回電池討論会論文集
7. M. Dubarry, V. Svoboda, R. Hwu, and B. Y. Liaw , “Incremental Capacity Analysis and Close-to-Equilibrium OCV Measurements to Quantify Capacity Fade in Commercial Rechargeable Lithium Batteries,” *Electrochemical and Solid-State Letters*, 9 (10) A454-A457 2006.
8. A. J. Smith and J. R. Dahn, “Delta Differential Capacity Analysis,” *Journal of The Electrochemical Society*, 159 (3) A290-A293 (2012).
9. I. Bloom, A. N. Jansen, D. P. Abraham, J. Knuth, S. A. Jones, V. S. Battaglia, and G. L. Henriksen, “Differential voltage analyses of high-power, lithium-ion cells: 1. Technique and application,” *Journal of Power Sources*, vol. 139, pp.295–303, 2005.
10. A. J. Smith and J. R. Dahn, “Delta Differential Capacity Analysis,” *Journal of Electrochemical Society*, vol. 159, pp.290–293, 2012.
11. K. Honkura, K. Takahashi, and T. Horiba, “Capacity-fading prediction of lithium-ion batteries based on discharge curves analysis,” *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 10141–10147, 2011.
12. 田中 康平, 板垣 昌幸, 曾根 理嗣, 福田 盛介, 微分容量を利用した LiFePO<sub>4</sub> を正極とするリチウムイオン電池の充放電状態管理手法の検討, 電気情報通信学会 (submitted)
13. 田中, 福田, 曾根, 板垣, 二次電池の充電状態又は放電深度を推定する方法及びシステム, 特願 2015-129293, 2015 年 6 月 26 日.

## 第4章 充放電による電池内部状態の継時的変化の実験的確認

### 4.1 目的

様々な分野において必須となっているリチウムイオン二次電池は、安全に利用するために劣化メカニズムについて多く研究がなされている[1]。劣化モードが様々にある中でも、近年リチウムプレーティングについて着目した研究の多く報告されている[2] [3]。リチウムプレーティングは低温・高レートで充電することにより生じることで知られており、例えば $-10^{\circ}\text{C}$ のように極端に低温な環境下で意図的にリチウムプレーティングを引き起こし、その際の電池特性の評価を行っている報告がある[4] [5]。リチウムプレーティングは宇宙機においても運用継続の可否に関わるとも重要な問題であり、安全に運用を継続するためには、リチウムプレーティングが生じる兆候を運用情報から検知することが必要となる。そのため、内部短絡の兆候を軌道上の宇宙機の情報から検知するために、地上にて電池の充放電を繰り返すことでリチウムプレーティングを意図的に引き起こし、その過程で内部状態がどのように変化するか、実験を通して電気化学的に理解することを目指す。

電気化学的に電池の内部状態を把握する手法として、ACインピーダンス測定法は広く利用されている。ACインピーダンス測定法は、電圧もしくは電流に交流の振幅を与え、その際の電流もしくは電圧の応答を測定する手法である。周波数を掃引した場合には、周波数ごとの応答から電池内部での反応を分離できる。測定の結果得られるデータについて、横軸に実数を、縦軸に虚数をプロットしたものをナイキストプロットと呼ぶ。ナイキストプロットが得られると、電池内部で生じる各反応は時定数が異なる場合があり、素反応に対応した複数の円弧が得られる。例えば半円弧の直径より、正負極活物質における電荷移動抵抗が求まる。また、実軸と交わる高周波領域において電解液抵抗を、低周波領域の情報から活物質内部におけるリチウムイオンの拡散を知ることができる。そのため、充放電サイクルを繰り返す中で定期的にACインピーダンスを測定することにより、継時的な電池の変化を把握することが可能になる。

例えば、Hein と Latz らは、リチウムプレーティングが発生した際の、金属リチウムの析出箇所や析出量によるセル電圧の変化に関するシミュレーション結果について報告した[6]。シミュレーションにより、放電することで電極の一部分でリチウム金属が析出と消失を繰り返し、徐々に電極全体で析出するようになる

ことを見出した。この際、リチウムプレーティングはまず負極活物質とセパレータの境界に局所的に生じる可能性があり、この変化はセル電圧に表れると予測している。

我々は、リチウムプレーティングが生じる過程を実験的に確認しようとした。リチウムプレーティングは一般的に負極において発生するとされている[2] [3]。そのため、負極の電気化学的な変化が表れやすい電池を試験供試体とすることが望ましい。

リチウムイオン二次電池の正極活物質としては、NCR 系やスピネルマンガン系、オリビン系など多くの種類が知られている。この中で、正極が  $\text{LiFePO}_4$ 、負極がグラファイトドカーボンである市販の 18650 型のオリビン型電池を我々は使用することとした。オリビン型電池は正極活物質の粒径が非常に小さく、高レートで安定的に充放電を行えることで知られている[7]。また、この正極活物質は充放電した際の容量の変化に対する電位の変化が非常に小さく、充放電を繰り返すことによる容量劣化が起こりにくいことも知られている。そのため、オリビン型電池は負極表面での変化が表れやすい電池であると我々は考えた。すなわち、負極の性能変化を AC インピーダンス測定により確認しやすいと考え、供試体として  $\text{LiFePO}_4/\text{C-graphite}$  電池を試験することとした。

オリビン型電池を使用した研究報告の中で、例えば Dubarry らは高出力タイプと高エネルギータイプの市販セルを利用し、充放電レートの違いによる電池の容量劣化にかかる性能変化を議論している[8] [9]。Dubarry らは、一定温度で 0.04 C, 0.2 C, 0.5 C, 1 C, 2 C と異なるレートで充放電を繰り返すことで、容量劣化の原因について考察している。ここで、C レートはセルが有する容量に対して放電している電流の割合を示す。つまり、1 Ah の容量を有するセルにおいて、0.5 A で放電する場合には 0.5 C, 2 A で放電する場合には 2 C となる。Dubarry の研究結果では、セルの仕様によっては、0.5 C を超えるレートで充放電を繰り返すと、顕著に容量が一時的に増加することが示されており、更に充放電レートが高いほど容量の増加率は高くなるという報告があった。そこで、0.5 C を超えた充放電レートで、試験を行うこととした。

## 4.2 試験対象

サイクル試験には市販品であるソニー社製 18650 型リチウムイオン二次電池を使用した。このセルは、負極にグラファタイトドカーボンを、正極に  $\text{LiFePO}_4$  を用いている。基本仕様を表 4 に、使用条件を図 44 に示す。

当該セルの正極材料は他のセルと異なるものの、電解液と負極は広く流通している材料を用いている[7]。オリビン型電池は正極活物質の粒径が非常に小さく、高レートで安定的に充放電を行えることで知られている。また、この正極活物質は充放電した際の容量の変化に対する電位の変化が非常に小さく、充放電を繰り返すことによる容量劣化が起こりにくいことも知られている。そのため、オリビン型電池は負極表面での変化が表れやすい電池であると我々は考えた。図 45 に負極の放電特性を示す。

表 4 セル仕様

Size	18650-type
Capacitance(typ.)	1100 mAh
operating temperature limit	0 ~ 40°C
operating voltage limit	2.0 ~ 3.6 V

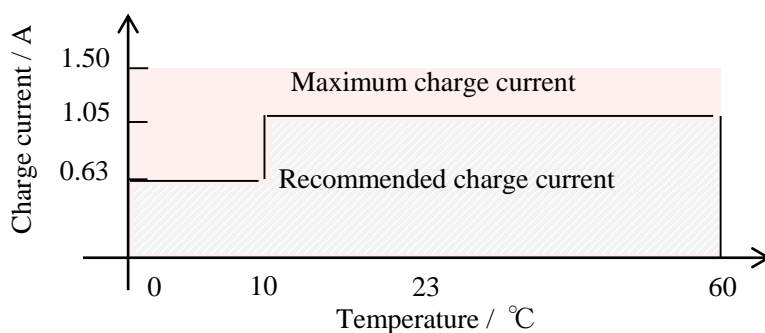


図 44 セル供給メーカーが規定している各温度における推奨充電条件と許容充電条件

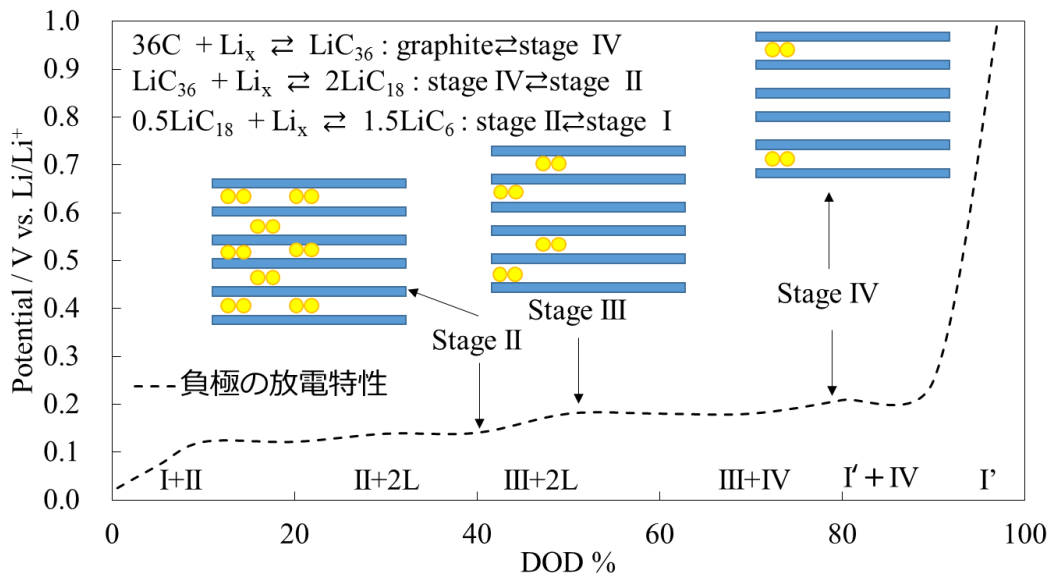


図 45 負極の放電特性

### 4.3 温度による内部状態への影響

Duburray らは、セルの温度を固定して放電レートを変えることで電池のサイクルによる容量劣化を確認していた。対して我々は、充放電レートを固定し、温度を変えた場合、オリビン型電池の充放電容量と AC インピーダンスがどのように変化するか調べるために、試験を実施した[10]。定格 1.05 Ah の市販セルを対象に、10°C、23°C、45°Cで充放電を繰り返した。定電流定電圧方式である CC-CV (Constant Current-Constant Voltage)モードで 0.55 A で 3.6 V まで 65 分間充電し、定電流方式である CC モードで 1.1 A にて 30 分間放電した。0, 100, 500 サイクル目において容量と AC インピーダンスのサイクル試験に伴う継時的変化を確認した。一般的には、ここで実施したような充放電サイクル試験の後には、リチウムイオン二次電池の充放電容量は減少し、インピーダンスは増加傾向を示す。充放電試験では、正/負極それぞれにリチウムイオンの挿入脱離が繰り返されるため、導電助剤の剥離や、活物質の粒径変化が起こりうる。また、特に負極表面では SEI (Solid Electrolyte Interface) 皮膜の形成が進む。これらは、リチウムイオン二次電池の劣化要因として知られており、抵抗の増大や、容量の低下を招くと言われている。図 46 (i), (ii), (iii)に、サイクル試験を 10°C、23°C、45°Cで実施した後に得られたナイキストプロットを示す。いずれのセルにおいても、二つ以上の半円からなるプロットが得られており、これらの半円は SEI 皮膜や正負極の電極状態を反映している。高周波側でプロットが横軸と交わる部分を  $R_{sol}$ 、円弧により求まる抵抗成分を  $R_{ct}$  とすると、 $R_{sol}$  の変化は電解液抵抗の変化を表し、 $R_{ct}$  の変化は SEI 被膜の変化や正負極の電極状態の変化を表す。いずれの温度での試験においても、充放電サイクル後には、 $R_{ct}$  は小さく、 $R_{sol}$  は大きくなっていることがわかる。いずれの温度においても、100 サイクル目に比べて、500 サイクル目のインピーダンスの方が僅かではあるが減少しており、このことは劣化が進むとインピーダンスは増加するという過去の研究結果と異なる。特に 10°C で充放電試験を実施したセルの変化が顕著であった。

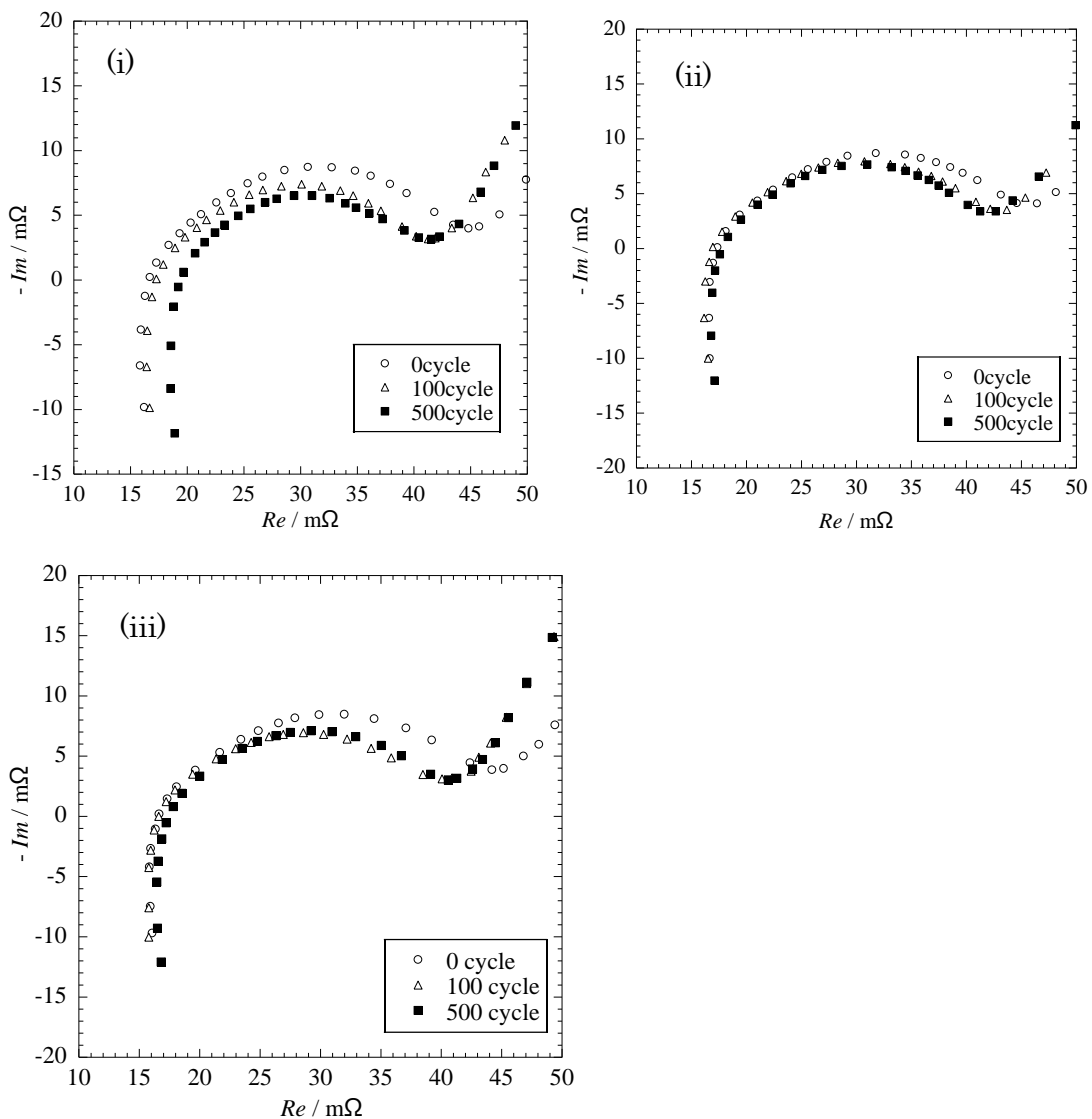


図 46 23°C, SOC50%で測定した充放電サイクルに対する継時的な AC インピーダンスの変化

(i) 10°Cで充放電サイクルを繰り返したセル, (ii)23°C10°Cで充放電サイクルを繰り返したセル, (iii)45°C10°Cで充放電サイクルを繰り返したセルのデータをそれぞれ示す

さらに, 図 47 に示すように, 容量が一時的に増加する傾向が確認された中で, 容量確認において放電終了後の開放電圧はサイクルを経ることで低く生じた. また, 充放電サイクル中におけるセルの性能変化を確認するために, 充放電切り替え時の電圧の変化から DC 抵抗の変化を求めた. AC インピーダンスはサイクルを通して特徴的に変化したものの, DC 抵抗については特徴的な変化は確認されなかった.



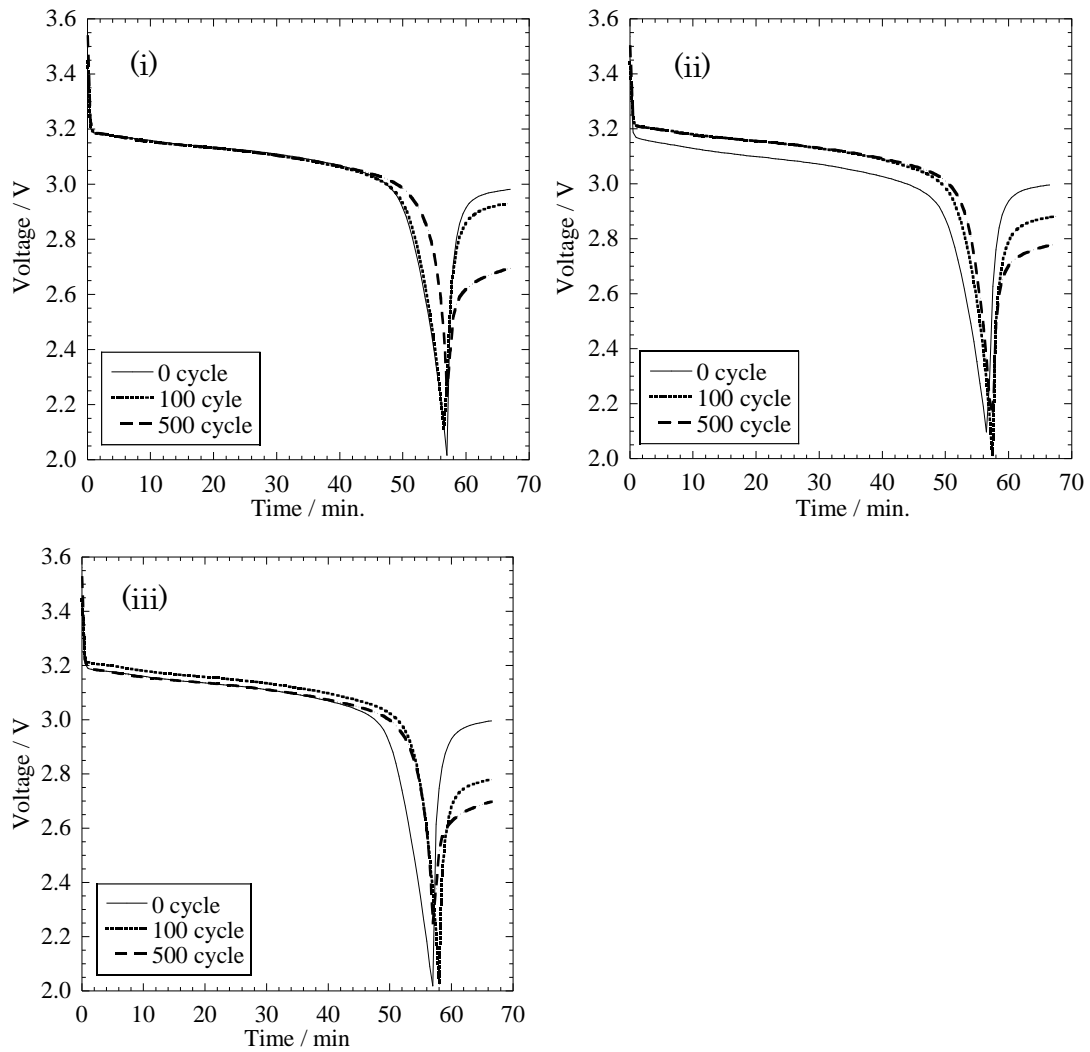


図 47 0, 100, 500 サイクル目における 23°C で実施した容量確認時の放電電圧の変化

(i) 10°C で充放電サイクルを繰り返したセル, (ii) 23°C/10°C で充放電サイクルを繰り返したセル, (iii) 45°C/10°C で充放電サイクルを繰り返したセルのデータをそれぞれ示す

特に、10°C にて顕著に AC インピーダンスの電荷移動抵抗が下がり続ける傾向が得られていたため、特徴的な変化が表れた 10°C で更に充放電を繰り返し、電荷移動抵抗が下がった原因を理解しようとした。充放電を繰り返すことによる電池内部状態の継時的な変化は定期的に容量確認と AC インピーダンス測定を行うことより確認することとした。

#### 4.4 充電レートによる内部状態への影響

充放電による電池内部状態の継時的な変化を電気化学的に確認するために、充放電サイクルを定期的に中断し、ACインピーダンスおよび充放電容量を測定した。

各試験によるセルの状態変化は図48に示す流れにて確認した。この確認は各試験でサイクルを終えるごとに実施した。なお、低温で充放電を繰り返すためにリチウムプレATINGが生じる危険性があると考え、安全確保のため、長期間無人運用を避けるよう、試験を中断している場合がある。その際には、放電サイクル終了後(SOC50%程度)に試験を中断し、23°Cでセルを保管することとした。

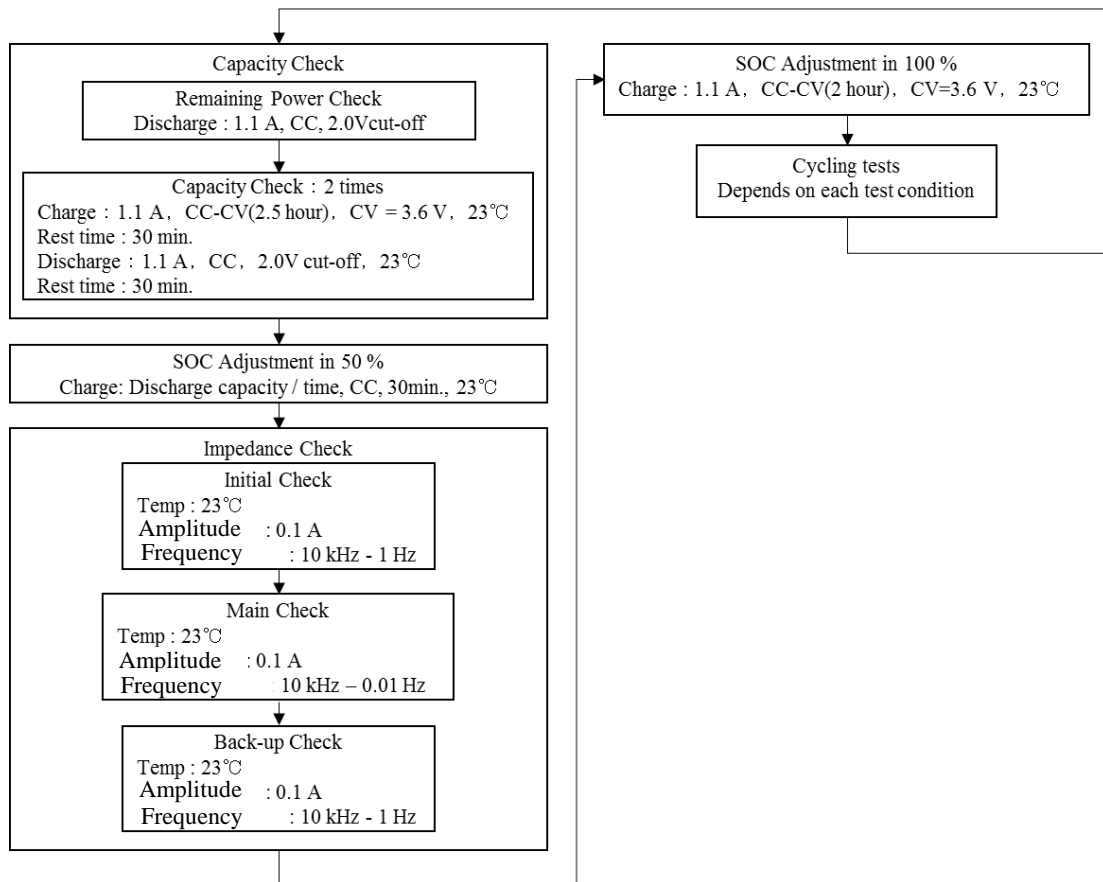


図 48 試験実施の流れ

4.3 節において AC インピーダンスに顕著な変化が現れた 10°C で充放電を繰り返すことで、セルの電気化学的特性がどのように変化するか確認した。セルの電気化学的特性の変化は、定期的に容量と AC インピーダンスを測定することで確認した。

容量確認は、23°C に制御した恒温槽を利用して行った。1.1A で 2.0V まで放電した後、満充電と完全放電を 2 回繰り返すことでセルの容量は確認した。23°C において CC-CV (Constant Current-Constant Voltage) モードで 1.1 A にて 3.6V まで 2.5 時間充電した状態を満充電状態と定義した。23°C において CC モードで 1.1 A にて 2.0V まで放電した状態を完全放電状態と定義した。2 回繰り返した充放電の

2 回目の放電容量をセルが有する容量として、SOC (State Of Charge) 100%と定義した。

容量確認後に、セルの電気化学的な内部状態を確認するために、AC インピーダンスを測定した。容量確認で得られた 2 回目の放電容量をその時点での 100%容量とみなし、この容量の 50%相当を定電流により充電した。例えば、0 サイクル目の放電容量は 1060.1 mAh であった場合は、1 C レートとして 1.0601 A を規定し、23°Cにて 2.0 V へ 1.1 A で放電した後、1 C で 30 分充電することで SOC を 50%相当に調整した。その後、セルの開放電圧が一定値となり、平衡状態となるまで 2 時間程度セルを保管した後に、AC インピーダンスを測定した。

2 時間以上セルの端子間をオープン状態とし、セルの開放電圧が一定値に達するのを待ってから AC インピーダンスを測定した。セルが平衡状態にあることを確認するため、AC インピーダンスは 3 回測定した。この際のスペクトルをナイキストプロットにて確認し、同一の半円弧のスペクトルが得られていることを確認することとした。セルに対して 23°Cで 0.1A の振幅を与えることで、AC インピーダンスを測定した。ナイキストプロットにおいて同一の半円弧がスペクトルとして得られることを確認した。

AC インピーダンスを測定した後は、恒温槽を 10°Cに制御した。1.1 A にて 2.5 時間 3.6 V まで CC-CV 充電することで満充電状態とした。そして、2 ケースの充放電条件で試験を行った。1 つ目のケースでは、1.1 A で 30 分 CC モードにて放電し、1.1 A で 3.6 V まで CC-CV モードにて 35 分間充電することを繰り返した。これを CaseA とする。2 つ目のケースでは、1.1 A で 30 分 CC モードにて放電し、0.55 A で 3.6 V まで CC-CV モードにて 65 分間充電することを繰り返した。これを CaseB とする。

メーカーから推奨されている充電電流は、10°C未満では 0.63 A 以下、10°C以上で 1.05 A 以下である。そのため、CaseA では推奨範囲を超えて充電しており、CaseB では推奨範囲内で充電している。ここで、購入から 5 年間 23°Cの環境下で SOC50%にて保管してから試験に使用したセルを Lot A のセル、購入直後に試験に使用したセルを Lot B のセルとする。CaseA では LotA と LotB のセルを利用した。特に、これらのセルをそれぞれ Test1, Test2 と以下では呼称する。CaseB でも LotA と LotB のセルを利用したが、電気的特性に大きな差が生じなかったため、以下では特に LotA のセルについてのみ議論することとし、Test3 と呼称する。

表 5 各ロットにおける実施試験状況まとめ

	10degC		23degC	
	Lot A	Lot B	Lot A	Lot B
1.05 C (Case A)	●*(Test1)	●*(Test2)	●*	●*
0.5 C (Case B)	●*(Test3)	○	●*	

\*定期的に DC 抵抗の変化を確認するためサイクル中に負荷変動を実施

充放電サイクル中におけるセルの継時的な内部状態変化を確認するために、DC 抵抗の変化を確認することにした。DC 抵抗を算出するために、充電終了後に、1.1 A で 30 分放電した後、放電電流を 1.1 A から 1.21 A に変えることでパルスによる負荷変動を与えた。充放電温度は各試験条件に沿って、サイクル中の温度と変更していない。DC 抵抗は毎サイクル算出せず、充放電サイクルの中盤と終盤に算出した。例えば、100 サイクル充放電を繰り返す場合には、50 サイクル目と 100 サイクル目に負荷を変動し、DC 抵抗を算出した。DC 抵抗は負荷を変動してから 10 秒後の電圧データから DC 抵抗を算出した。図 49 に DC 抵抗を算出した際のセルの放電特性の例を示す。図 49 では、30 分に負荷を変動しており、負荷変動直後の電圧と負荷変動 10 秒後の電圧差と電流値の変化を利用して DC 抵抗を算出している。

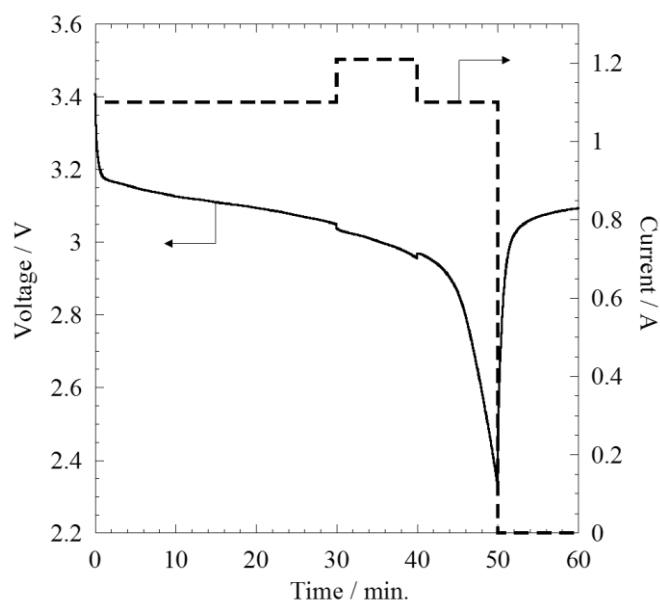


図 49 DC 抵抗算出時の放電特性

定期的に容量確認と AC インピーダンスの測定をするために、充放電サイクルを中断した。サイクルを中断後には容量確認のために 23°C に恒温槽を戻した。容量確認と AC インピーダンスの測定を初期に定めた方法に従って行った。容量確認と AC インピーダンス測定は、Test1 については 0, 150, 250, 350, 580 サイクル目において、Test2 については 0, 150 サイクル目において、そして Test3 については 0, 100, 180, 260, 410, 500 サイクル目において実施した。

また、各試験において、安全確保のために充放電サイクルを中断している期間が存在する。それぞれのセルの試験実績を図 50 (i), (ii), (iii) に示す。Test1 では 150 サイクル終了後、Test2 では 100 サイクル終了後に約一か月、Test3 については 200 サイクル終了後に約一か月試験を中断している。試験を中断している間、セルは SOC50% の状態で 23°C にて保管された。

表 6 試験実施条件 (CaseA)

	Charge		Discharge	
	Item	value	item	value
Capacity Check	Charge mode	CC-CV	Discharge mode	CC
	Charge time	2h30m	Max discharge time	2h30m
	Charge current	1 C (1.1 A)	Charge current	1 C (1.1 A)
	Temperature	23 °C	Temperature	23 °C
	End trigger	Time	End trigger	Cut voltage (2.0 V)
Cycle Test*	Charge mode	CC-CV	Discharge mode	CC
	Charge time	35m	Max discharge time	30m
	Charge current	1.05 C (1.1 A)	Charge current	1.05 C (1.1 A)
	Temperature	10, 23 °C	Temperature	10, 23 °C
	End trigger	Time	End trigger	Time or 2.0 V

\*Cycle Test 中に表 5 にて負荷変動を実施したセルにおいてのみ、定期的に充電終了後 1.1 A で 30 分放電した後、1.21 A に放電電流を変更し、10 分間放電している。

表 7 試験実施条件 (CaseB)

	Charge		Discharge	
	Item	value	item	Value
Capacity Check	Charge mode	CC-CV	Discharge mode	CC
	Charge time	2h30m	Max discharge time	2h30m
	Charge current	1 C (1.1 A)	Charge current	1 C (1.1 A)
	Temperature	23 °C	Temperature	23 °C
	End trigger	Time	End trigger	Cut voltage (2.0 V)
Cycle Test*	Charge mode	CC-CV	Discharge mode	CC
	Charge time	1h5m	Max discharge time	30m
	Charge current	0.52 C (0.55 A)	Charge current	1.05 C (1.1 A)
	Temperature	10,23 °C	Temperature	10,23 °C
	End trigger	Time	End trigger	2.0 V

\*Cycle Test 中に表 5 にて負荷変動を実施したセルにおいてのみ、定期的に充電終了後 1.1 A で 30 分放電した後、1.21 A に放電電流を変更し、10 分間放電している。

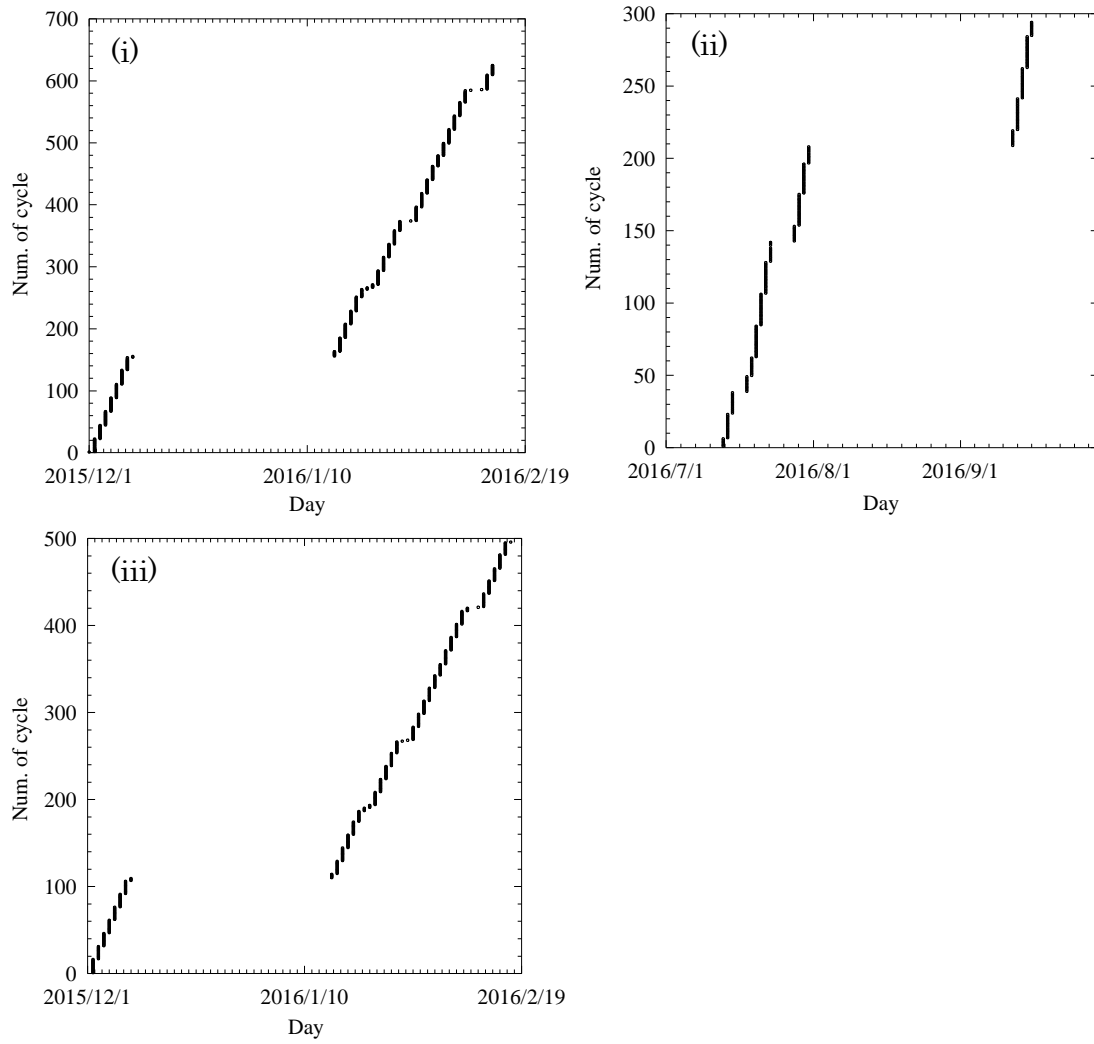


図 50 各セルの試験実施実績  
 (i) CaseA, LotA のセル(Test1)の試験実績  
 (ii) CaseA, LotB のセル(Test2)の試験実績  
 (iii) CaseB, LotA のセル(Test3)の試験実績

## 4.5 試験結果

充放電サイクル試験の結果は、容量、インピーダンス測定の他に、運用中の宇宙機からも得られる情報である、サイクル中において CV 充電に達するまでの時間、つまりは CC 充電時間の変化、充放電切り替え時の  $IR$  降下の変化、および放電末期電圧の推移の観点からまとめた。

CC 充電時間は、電池の内部抵抗の上昇や充放電をする SOC がずれる場合には CV 充電に達する時間に変化が生じるために、その変化を確認するためにデータをまとめた。 $IR$  降下についても CC 充電時間と同様に、内部状態が変化する際には内部抵抗も変化するために、その変化を確認した。また、放電末期電圧についても電池内部での劣化状態を確認することができるために、サイクルごとに確認した。

#### 4.5.1 容量の推移

容量確認は充放電 2 回ずつ実施しており、2 回目に得られた放電容量をセルが有する容量として規定おり、以下では容量の推移やインピーダンス測定時の SOC 調整は容量確認における 2 回目放電容量の値を利用した。

Lot A の試験で得た容量の推移を図 51 に、Lot B の試験で得た容量の推移を図 52 に示す。

Lot A では、サイクル開始前に測定した 0 サイクル目における容量は 1060 mAh 程度といずれのセルにおいても揃っていた。充放電を継続することで、23°C で充放電を繰り返したセルでは一度容量の増加が確認されたが、その後減少した。この傾向は高レート of セルの方が顕著であった。また、10°C で充放電を繰り返したセルにおいては、容量が減少し続ける傾向が確認された。

Lot B では、いずれの試験条件のセルについても、サイクルを経ることで容量が減少し続ける傾向が確認された。



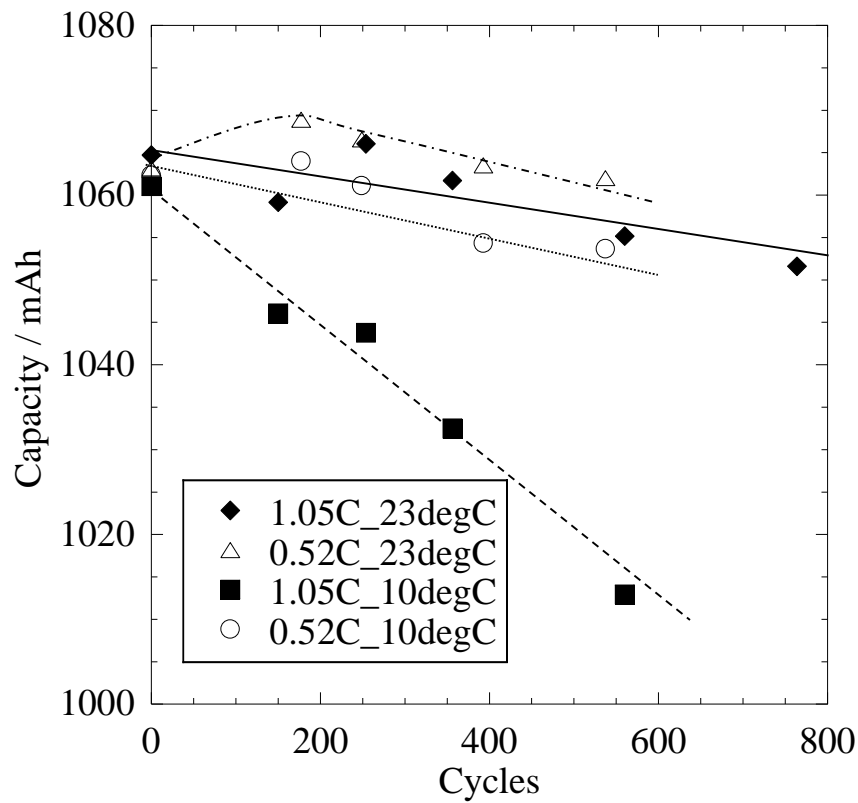


図 51 Lot A : 10℃, 23℃で充放電を繰り返したセルの放電容量の推移

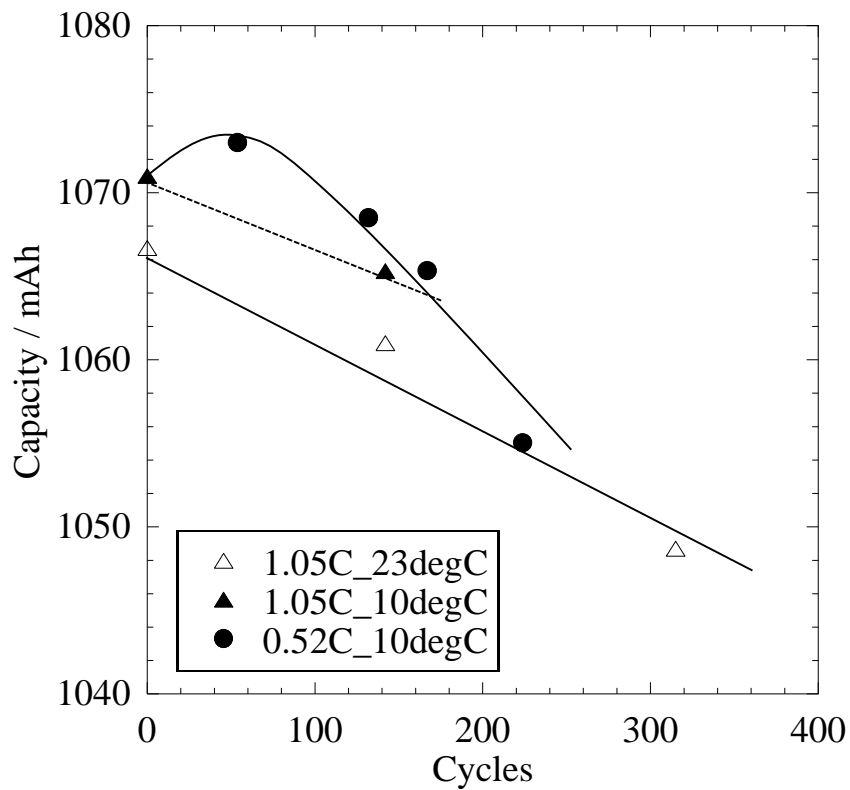


図 52 Lot B : 10℃, 23℃で充放電を繰り返したセルの放電容量の推移  
 \*0.52C\_10degC のセルのみサイクル中に負荷変動による DC 抵抗変化の確認を実施していない

#### 4.5.2 セル保管による電気化学特性の変化

セルを充放電せずに、常温で1か月保管した状態における、2週間ごとの保管日数による容量の推移を図 53 に示す。この試験結果からは、充放電せずにセルを開放状態で保管することだけで、セルの容量は増加し続けることが分かった。このことから、4.5.1 節において、Lot A で容量が一度増加していることに、セルの保管期間が影響を与えている可能性が考えられる。また、Lot A における増加後の容量については、Lot B におけるサイクル開始前の容量である 1070 mAh と同程度であり、原因の特定には至らないものの、正極活物質の活性化などにより、一時的に容量が増加している可能性があると考えられる。

実際に、図 54 に示すように、保管により AC インピーダンスの電荷移動抵抗は一時的に大きくなることが確認されている。しかしながら、充放電サイクルを再開することにより、AC インピーダンスは再度縮小することが確認されている。よって、保管期間による内部状態変化の影響を極力なくすために、AC インピーダンスの測定は充放電を終了後 2 時間後から 12 時間以内に完了させることとした。

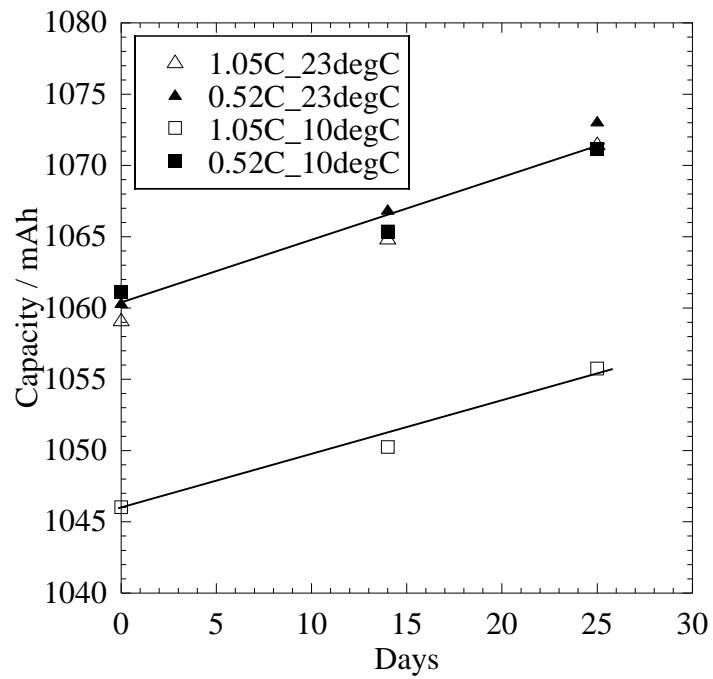


図 53 セル保管による放電容量の変化

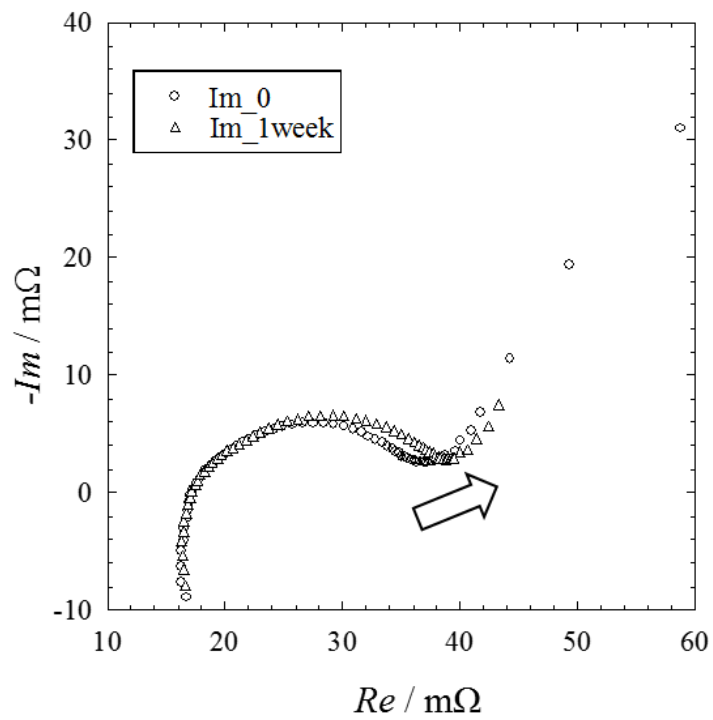


図 54 セル保管による AC インピーダンスの変化

#### 4.5.3 充放電特性の変化

容量確認の際には、充放電終了後の開放電圧の状態からはセルの内部状態を把握するために、充放電終了後にそれぞれ休止時間を 30 分設けた。開放電圧は、充放電終了後に、セルを開放状態とした際の開放電圧の推移が一定値となった際の電圧を表すこととする。以下には各試験条件における、放電特性および休止状態におけるセルの開放電圧の変化を示す。

いずれのロットにおいても、サイクルを経ることで、放電特性に大きな差は生じていないものの、開放電圧は低くなった。この傾向は特に低温・高レートで充放電を実施したセルで顕著に見られた。通常、充放電を繰り返して劣化したセルについては、内部抵抗が増大するために維持電圧は低く、そして充放電に寄与するリチウムイオンの量が減るために復帰電圧は低くなる傾向なるのが通常である。しかしながら、Lot A のセルについて、1.05C、10℃で充放電を繰り返したセルについてのみ、開放電圧が 560 サイクル目において上昇した。

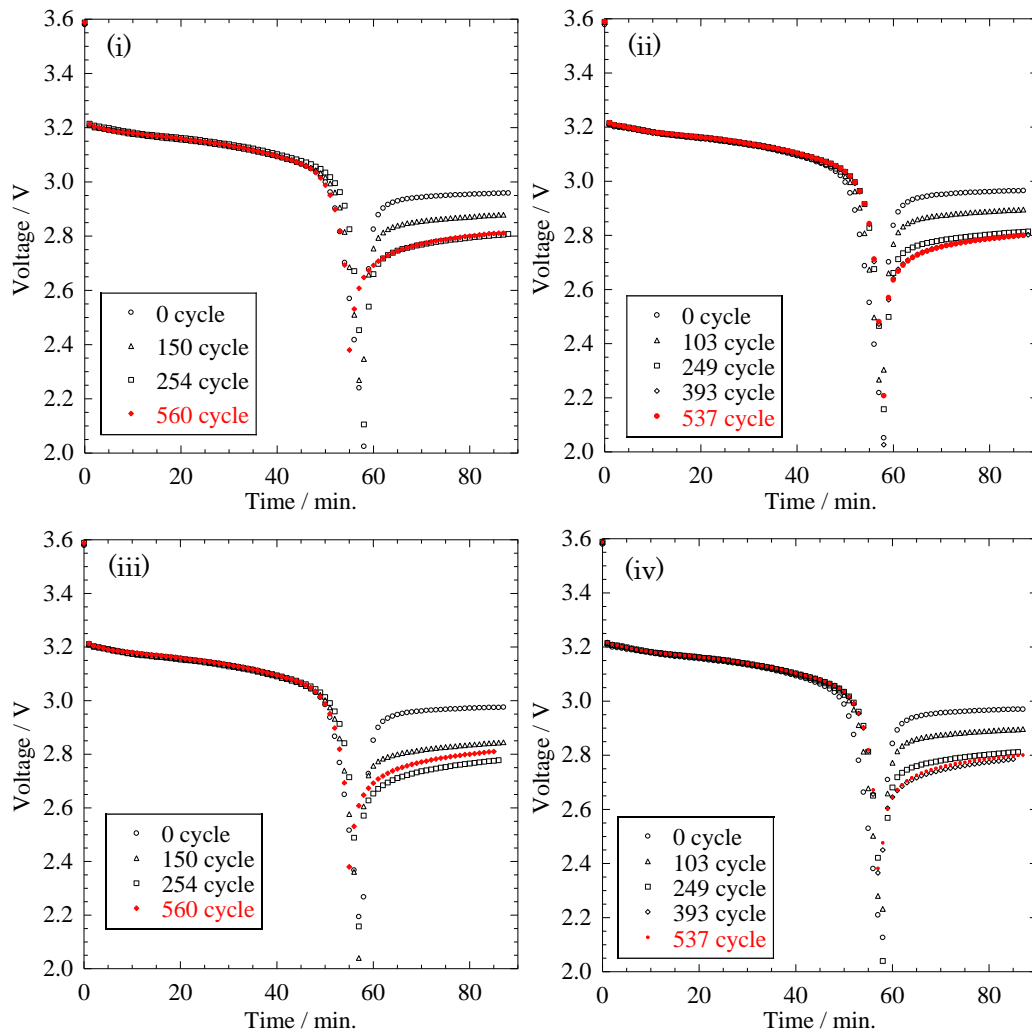


図 55 Lot A における, 23°C, 1.05 C で容量確認を実施した際の放電電圧  
 (i) 23°C, 1.05 C で充放電を繰り返したセルの放電特性  
 (ii) 23°C, 0.52 C で充放電を繰り返したセルの放電特性  
 (iii) 10°C, 1.05 C で充放電を繰り返したセルの放電特性  
 (iv) 10°C, 0.52 C で充放電を繰り返したセルの放電特性

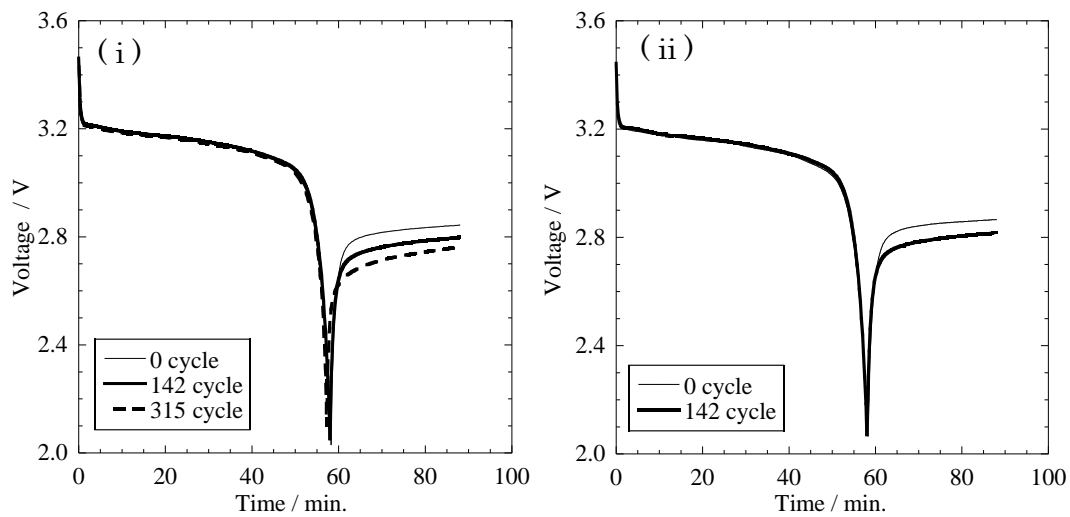


図 56 Lot B における, 23°C, 1.05 C で容量確認を実施した際の放電電圧

(i) 23°C, 1.05 C で充放電を繰り返したセルの放電特性

(ii) 10°C, 1.05 C で充放電を繰り返したセルの放電特性

\*315 サイクル目における容量確認前にリチウムプレーティングが発生したために, 142 サイクル目までのデータしか提示していない

#### 4.5.4 CC 充電時間の変化

以下では、充電時間に対する CC 充電時間の割合の変化を示す。

結果として、推奨充電電流以下で充放電を繰り返したセルについては、サイクルを経ることによる充放電特性の変化は生じておらず、低温になるほど内部抵抗が大きくなるために CC 充電時間の割合が小さくなる、つまりは CC 充電時間が短くなる、という変化が温度条件の異なるセル間で生じているのみとなっている。

推奨充電電流を超えて充放電を繰り返したセルについてのみ、サイクル終盤に CC 充電時間が大きく変化した。

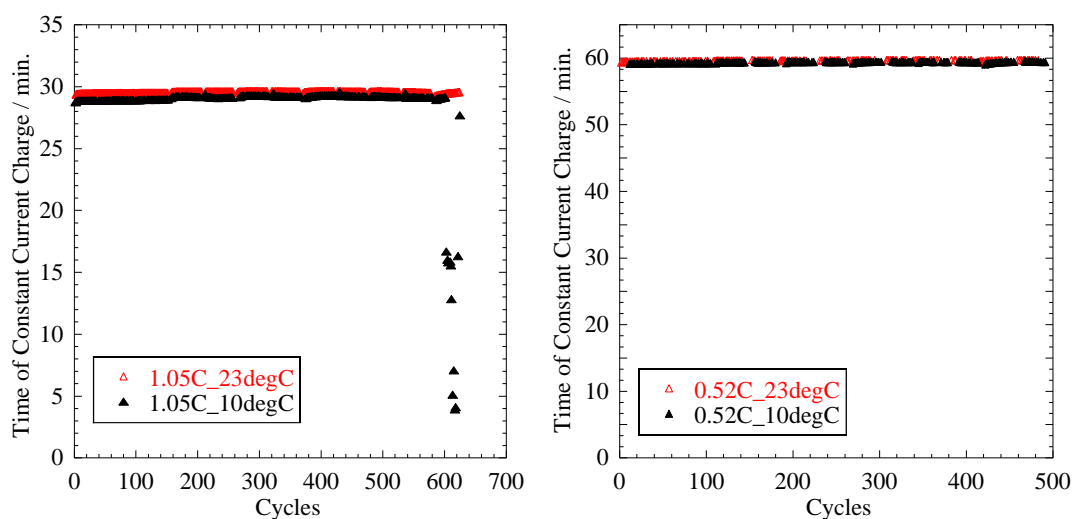


図 57 Lot A のセルにおけるサイクルごとの CC 充電時間の変化  
 左) 1.05 C で充放電を繰り返したセルの CC 充電時間の変化  
 右) 0.52 C で充放電を繰り返したセルの CC 充電時間の変化

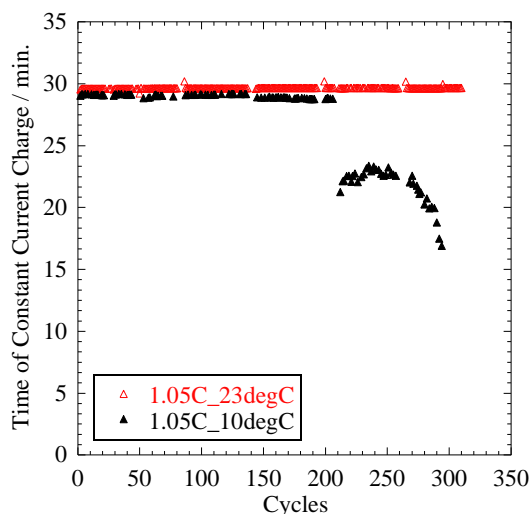


図 58 Lot B のセルにおける 1.05 C で充放電を繰り返したセルの CC 充電時間の変化

#### 4.5.5 IR 損失の変化

各サイクルにおいて、充電終了時の電圧と放電開始時の電圧の差、放電終了時の電圧と充電開始時の電圧の差を求め、充放電切り替え時の電圧差から DC 抵抗を反映する値である *IR* 損失を求めた。

Lot A のセルについては、142 サイクル目に容量確認を実施するまでのサイクルに比べて、その後のサイクルの *IR* 損失が小さくなる傾向が見えるものの、いずれの条件においても、サイクルを経ることで DC 抵抗に大きな変化は生じていない。

また、Lot B のセルについては、23°C で充放電を繰り返したセルについては、サイクルを経ることによる *IR* 損失の変化は確認されていないが、10°C で充放電を繰り返したセルについては、サイクルを経ることで *IR* 損失が増大していることから、セルの DC 抵抗が増大していると考えられる。

なお、定期的実施していた負荷変動より算出した DC 抵抗については、サイクルを通して顕著な変化は見られなかった。特に、Test1, Test2, Test3 の DC 抵抗の変化を図 61 に示す。



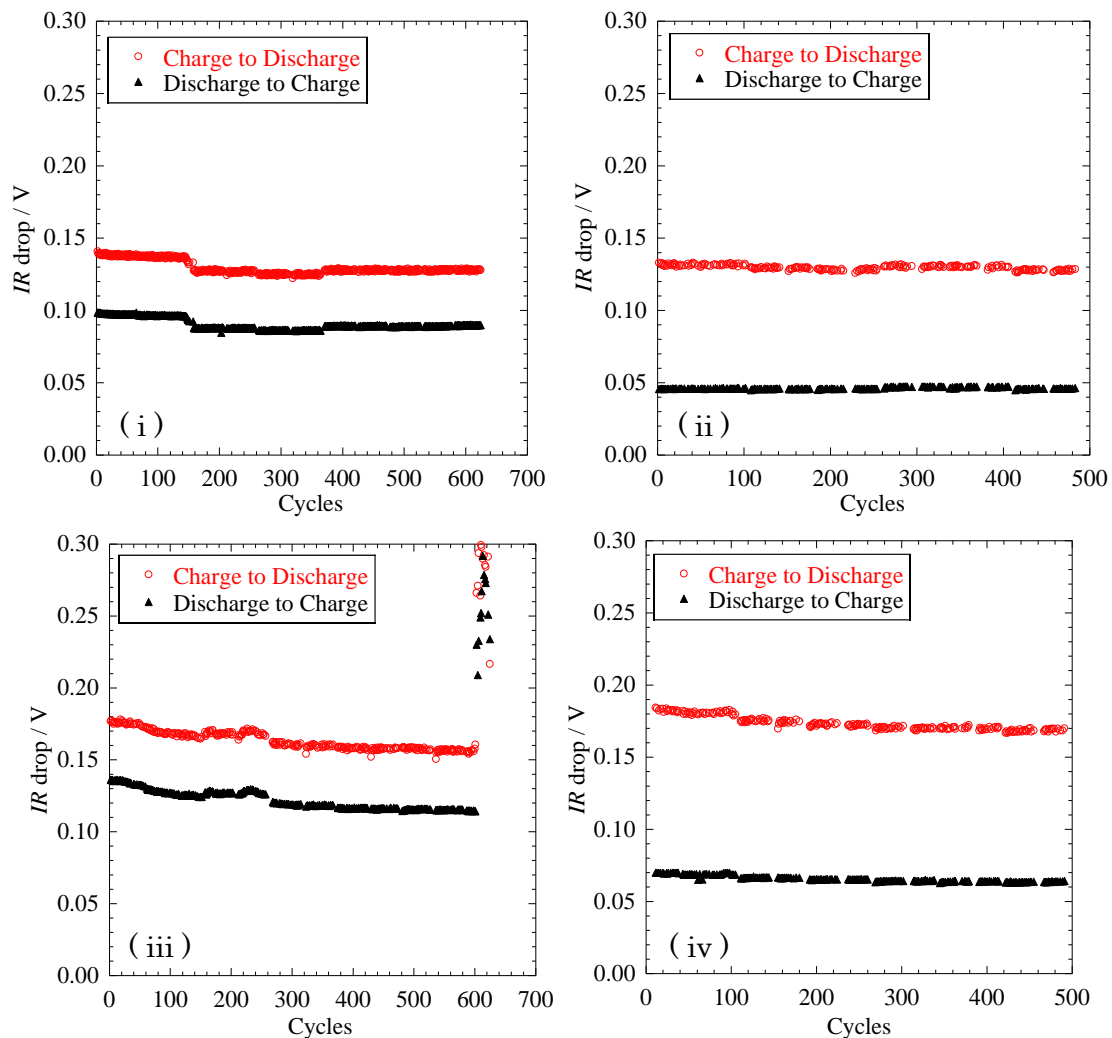


図 59 Lot A のセルにおけるサイクル中の充放電切り替え時の電圧変化  
 Charge to Discharge は充電終了時の電圧と放電開始時の電圧の差分を、  
 Discharge to Charge は放電終了時の電圧と充電開始時の電圧の差分を  
 それぞれ表す。

- (i) 23°C, 1.05 C で充放電を繰り返したセルの放電特性
- (ii) 23°C, 0.52 C で充放電を繰り返したセルの放電特性
- (iii) 10°C, 1.05 C で充放電を繰り返したセルの放電特性
- (iv) 10°C, 0.52 C で充放電を繰り返したセルの放電特性

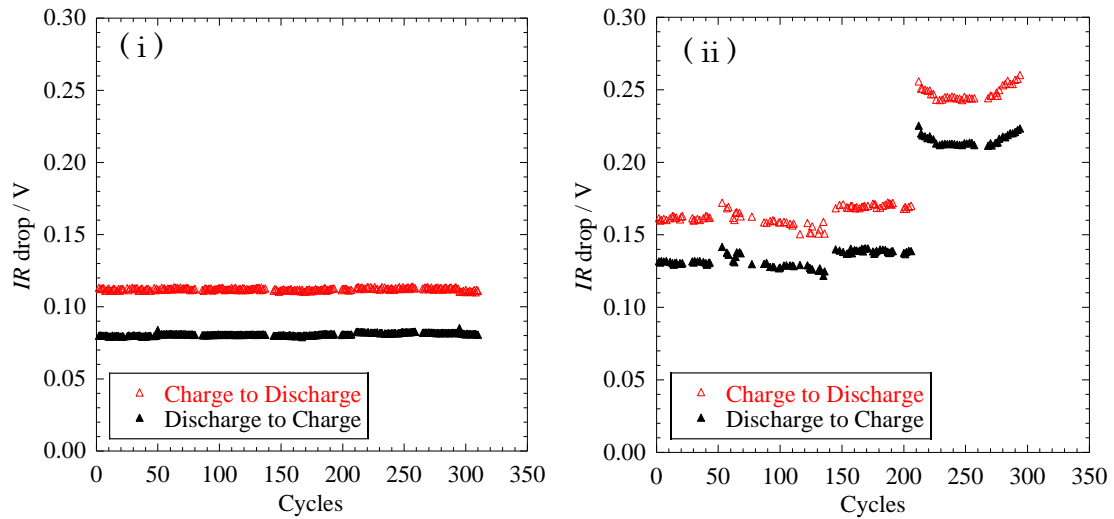


図 60 Lot B のセルにおけるサイクル中の充放電切り替え時の電圧変化  
 Charge to Discharge は充電終了時の電圧と放電開始時の電圧の差分を、  
 Discharge to Charge は放電終了時の電圧と充電開始時の電圧の差分を  
 それぞれ表す。

- (i) 23°C, 1.05 C で充放電を繰り返したセルの放電特性
- (ii) 10°C, 1.05 C で充放電を繰り返したセルの放電特性

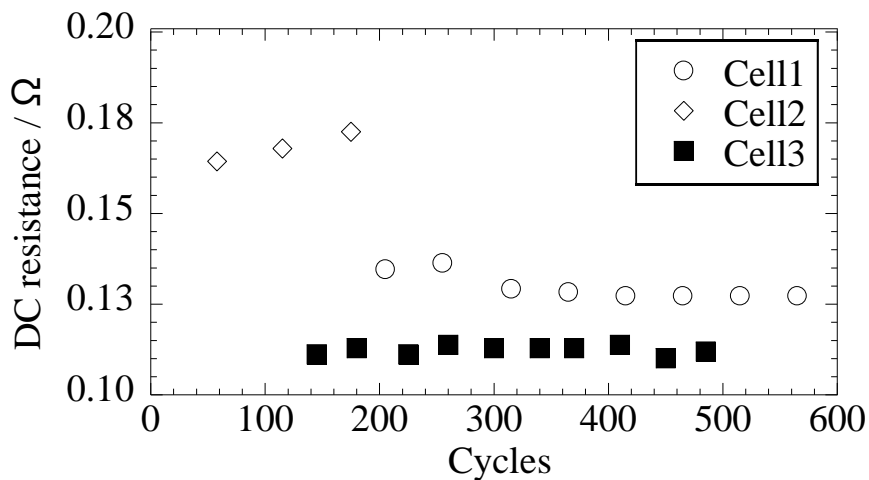


図 61 Test1, Test2, Test3 の負荷変動より算出した DC 抵抗の変化  
 Test1 : Lot A, 10°C, 1.05 C で充放電を繰り返したセル  
 Test2 : Lot B, 10°C, 1.05 C で充放電を繰り返したセル  
 Test3 : Lot A, 10°C, 0.52 C で充放電を繰り返したセル

#### 4.5.6 放電末期電圧の変化

以下に各試験条件における、各サイクルでの放電末期電圧の推移を示す。

Lot A のセルにおける放電末期電圧の推移を図 62 に、Lot B のセルにおける放電末期電圧の推移を図 63 に示す。

23°Cで充放電を繰り返したセルについては、いずれのロットにおいてもサイクルを経ることによる放電末期電圧の変化はなかった。

Lot A において、10°Cで充放電を繰り返したセルについては、254 サイクル目において容量確認を実施するまではサイクル中断前後で放電末期電圧が上昇する傾向が見られているが、254 サイクル目以降は、600 サイクル程度まで大きな変化はなく推移している。0.52C で充放電を繰り返したセルについても同様に、容量確認を実施した 103 サイクル目前後で放電末期電圧の上昇が確認されているが、その後は一定値を保っている。

また、Lot B において、10°Cで充放電を繰り返したセルについて、放電末期電圧が小さくなる傾向が見られるが、これは 4.5.4 節において *IR* 損失と矛盾は生じない。

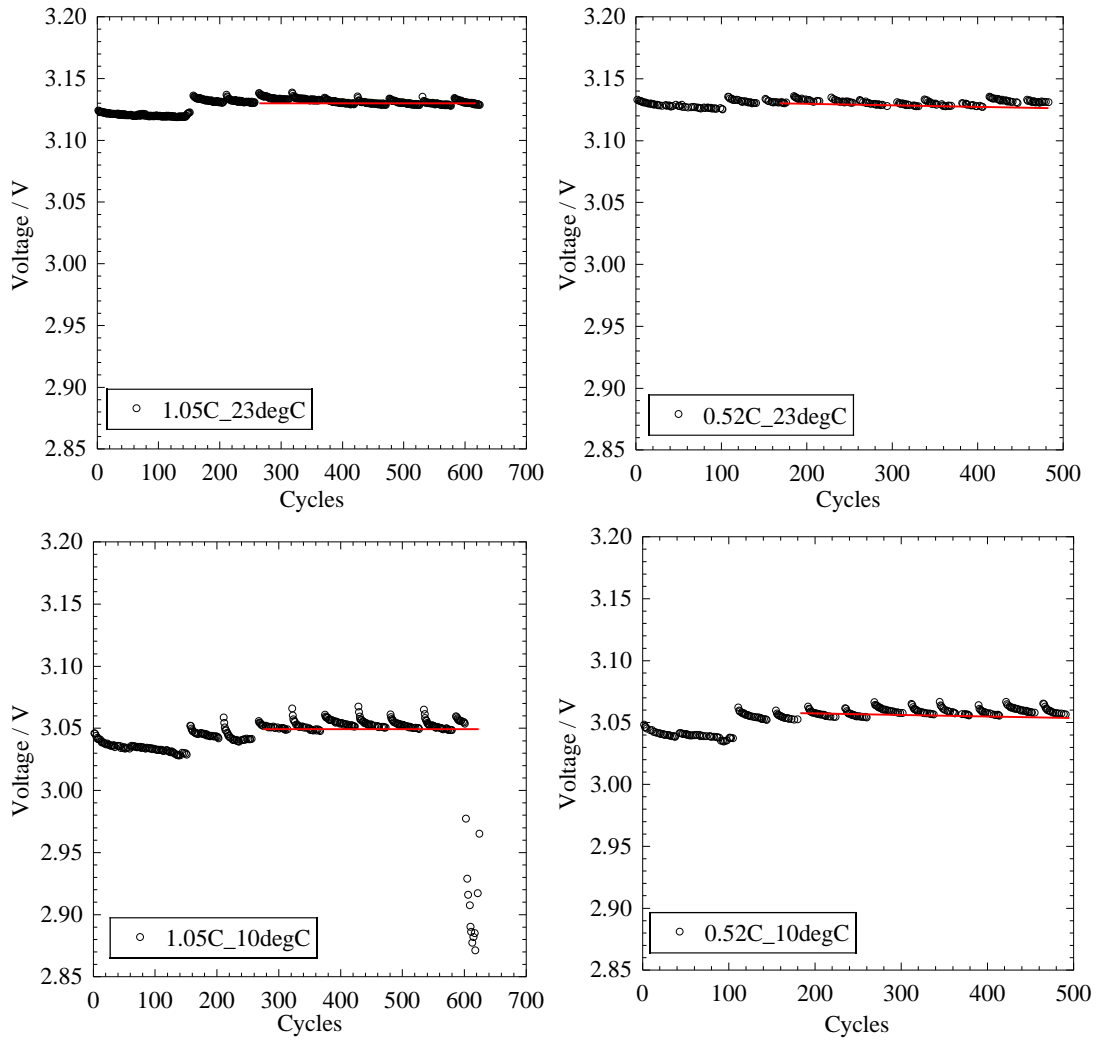


図 62 Lot A のセルにおける各サイクルでの放電終了時電圧の推移  
 (i) 23°C, 1.05 C で充放電を繰り返したセルの放電末期電圧  
 (ii) 23°C, 0.52 C で充放電を繰り返したセルの放電末期電圧  
 (iii) 10°C, 1.05 C で充放電を繰り返したセルの放電末期電圧  
 (iv) 10°C, 0.52 C で充放電を繰り返したセルの放電末期電圧

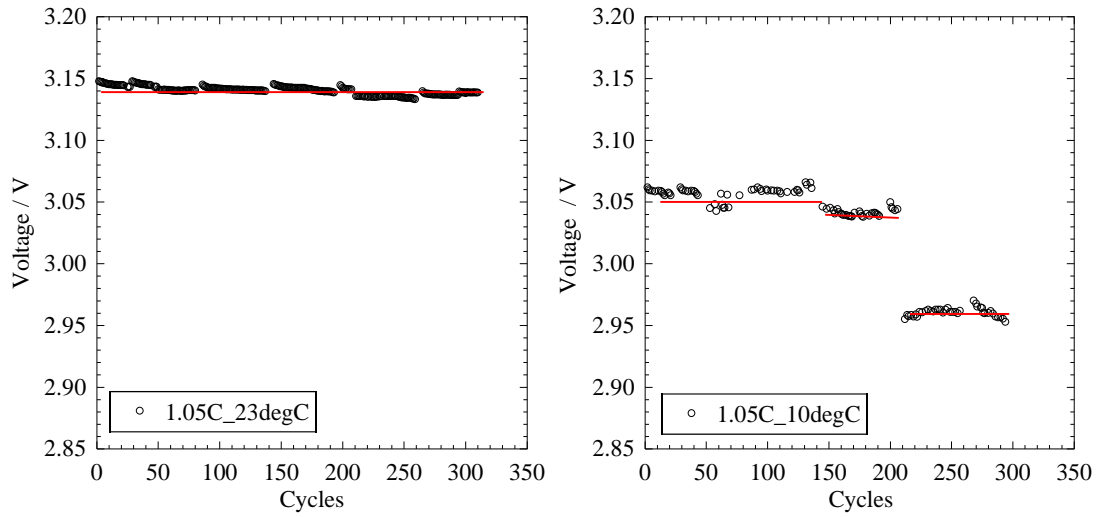


図 63 Lot B のセルにおける各サイクルでの放電終了時電圧の推移  
 (i) 23°C, 1.05 C で充放電を繰り返したセルの放電末期電圧  
 (ii) 10°C, 1.05 C で充放電を繰り返したセルの放電末期電圧

#### 4.5.7 AC インピーダンスの変化

容量確認後に、直前に計測した放電容量に対して SOC を 50% に揃えた状態でインピーダンス測定をしたデータを示す。測定には NF 回路設計(株)社製 Electrochemical Analyzer (As-510-ECA) 及び SERVO Analyzer FRA5104 を使用した。測定条件を表 8 に示す。

SOC 調整直後は内部状態が平衡状態となっていないために、SOC 調整から 2 時間経過した後にインピーダンスの測定を行った。平衡状態となっていることを確認するために、各タイミングにおいて 3 回ずつ AC インピーダンスの測定を行っている。1 回目と 3 回目の測定は 10 kHz から 1 Hz まで行い、2 回目の測定は 10mHz まで行っている。そして、3 回の測定結果から得られる半円弧が一致することを確認している。図 65 に示す等価回路を想定し、測定された AC インピーダンスの結果より、図 65 に示すように電解液抵抗  $R_{sol}$  と電荷移動抵抗  $R_{ct}$  の観点から考察を行うこととした。

表 8 インピーダンス測定条件

掃引電流	0.1 A
最大振幅(電圧)	±50 mV 以内
掃引周波数	10 kHz – 10 mHz
インピーダンス測定状態	SOC=50%
掃引温度	23°C

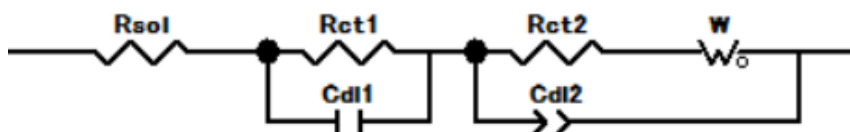


図 64 想定した等価回路

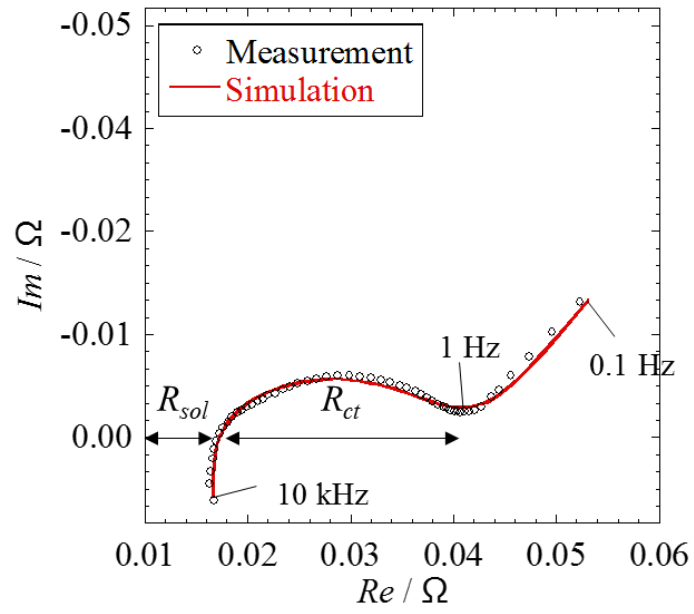


図 65 AC インピーダンスのプロットおよび各種パラメータ

Lot A の AC インピーダンスの測定結果を図 66, 図 67, 図 68, 図 69 に, Lot B の AC インピーダンスの測定結果を図 70, 図 71 に示す. 縦軸は虚数成分を, 横軸は実数成分を表す. いずれのセルにおいても, 二つ以上の半円からなるプロットが得られており, これらの半円は SEI 皮膜や正負極の電極状態を反映している. 高周波側でプロットが横軸と交わる部分を  $R_{sol}$ , 円弧により求まる抵抗成分を  $R_{ct}$  とすると,  $R_{sol}$  の変化は電解液抵抗の変化を表し,  $R_{ct}$  の変化は SEI 被膜の変化や正負極の電極状態の変化を表す.

Lot A のセルについては, サイクル初期に比べていずれの条件においても AC インピーダンスの  $R_{ct}$  が 265 サイクル目まで小さくなり続ける傾向が見られた. しかしながら, 図 53 に示した保管による充放電容量の変化と同様に, 図 54 に示すようにセルを開放状態で保管することにより,  $R_{ct}$  についても増大する傾向が確認された. ここから, 初期に比べて 254 サイクルまで AC インピーダンスの  $R_{ct}$  が小さくなる傾向は, セル保管による影響であると考えた. これは, IR 損失の変化や放電末期電圧の変化も考慮すると妥当であると考え. よって, Lot A のセルについては, 254 サイクル目以降における AC インピーダンスの変化について着目して以下では考察を進める.

254 サイクル目以降については, 23°C で充放電を繰り返したセルにおいて,  $R_{sol}$  と  $R_{ct}$  共にサイクルを通しての変化は生じなかった. しかしながら, 10°C で試験したセルにおいては, 電解液抵抗の変化はないものの, 電荷移動抵抗が小さくなり続ける傾向が確認された. 特に, 10°C, 1.05 C で充放電を繰り返したセルについては, 他の測定条件と比較しても同一の SOC にも関わらず, 電荷移動抵抗が小さくなっている.

Lot B のセルについては, 10°C, 1.05C で充放電を繰り返したセルについては 0 サイクル目における測定に比べて電荷移動抵抗が小さくなることが確認されたが, 他の条件では変化がなかった. 10°C, 1.05C で充放電を繰り返したセルについては, 3 回目の測定を実施する前にリチウムプレーティングの傾向を示していたことから, 試験を中断しており, 測定結果は 2 回しか得られていない.



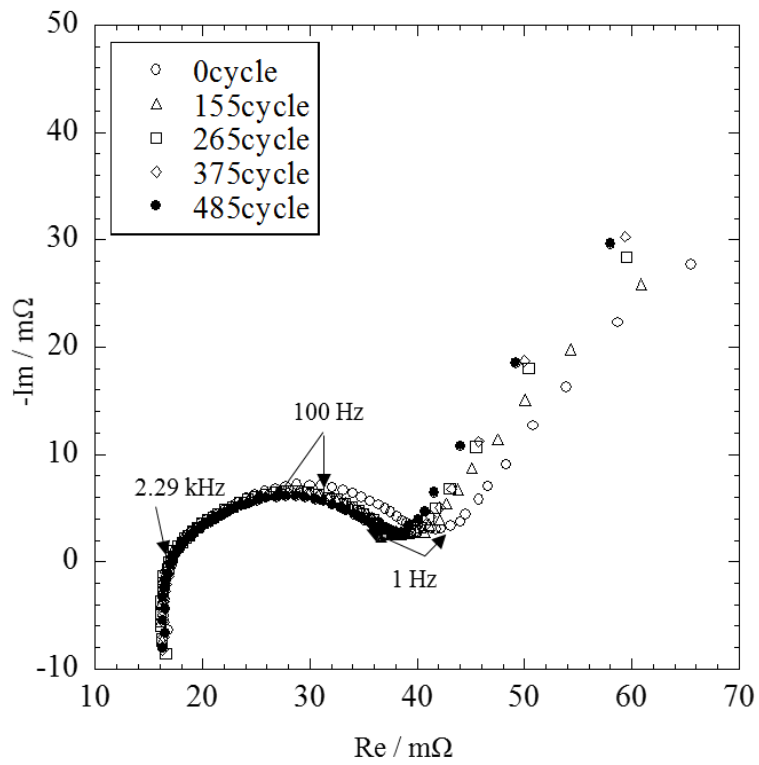


図 66 Lot A : 1.05 C 充電/1.05 C 放電を 23°C で繰り返したセルのインピーダンスの変化

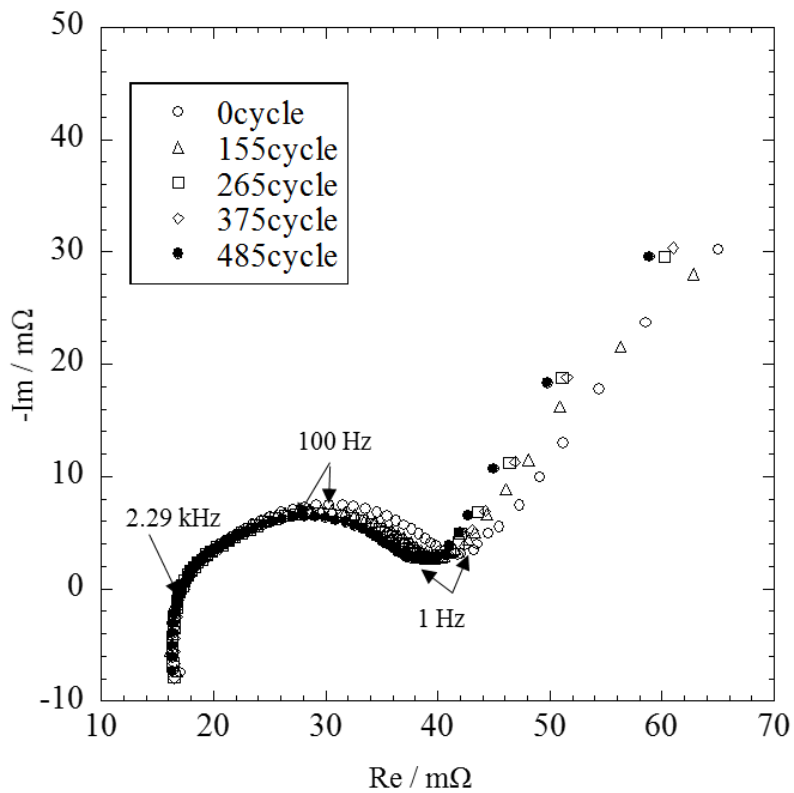


図 67 Lot A : 0.5 C 充電/1.05 C 放電を 23°C で繰り返したセルのインピーダンスの変化

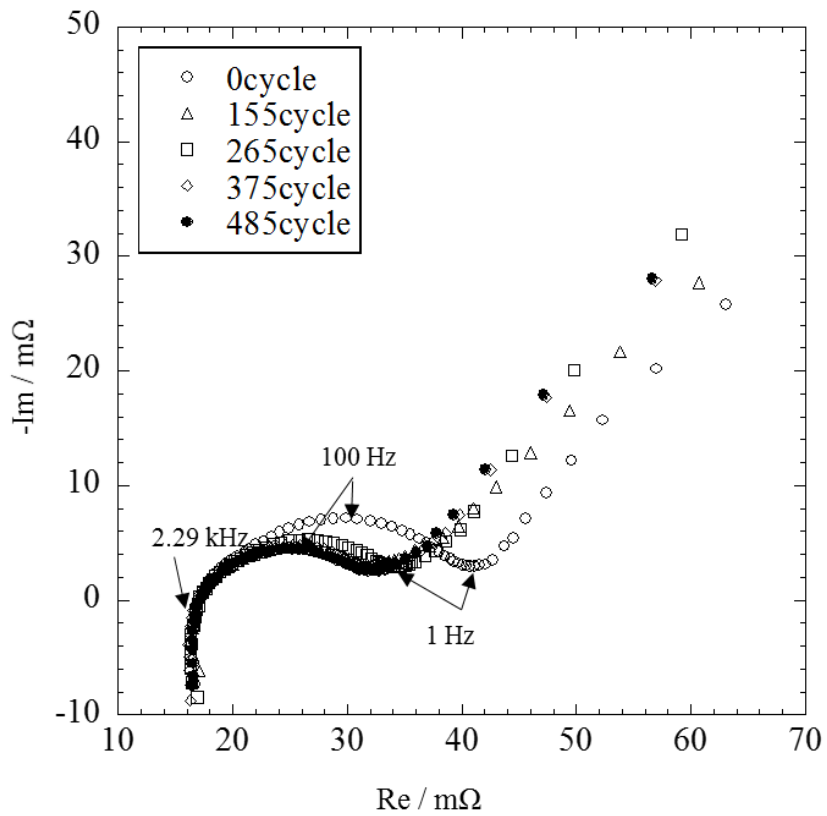


図 68 Lot A : 1.05 C 充電/1.05 C 放電を 10°C で繰り返したセルのインピーダンスの変化

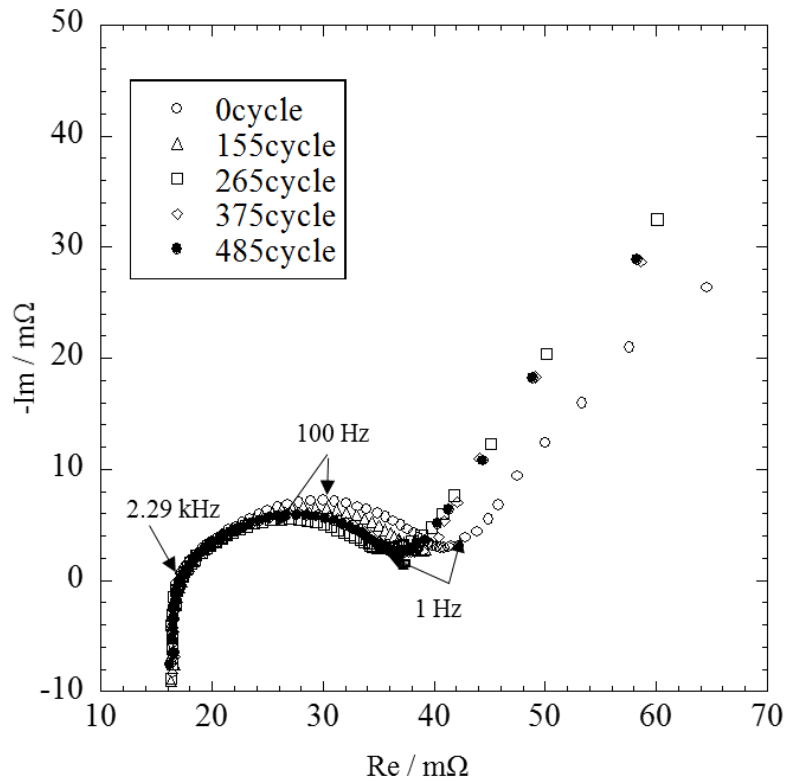


図 69 Lot A : 0.5 C 充電/1.05 C 放電を 10°C で繰り返したセルのインピーダンスの変化

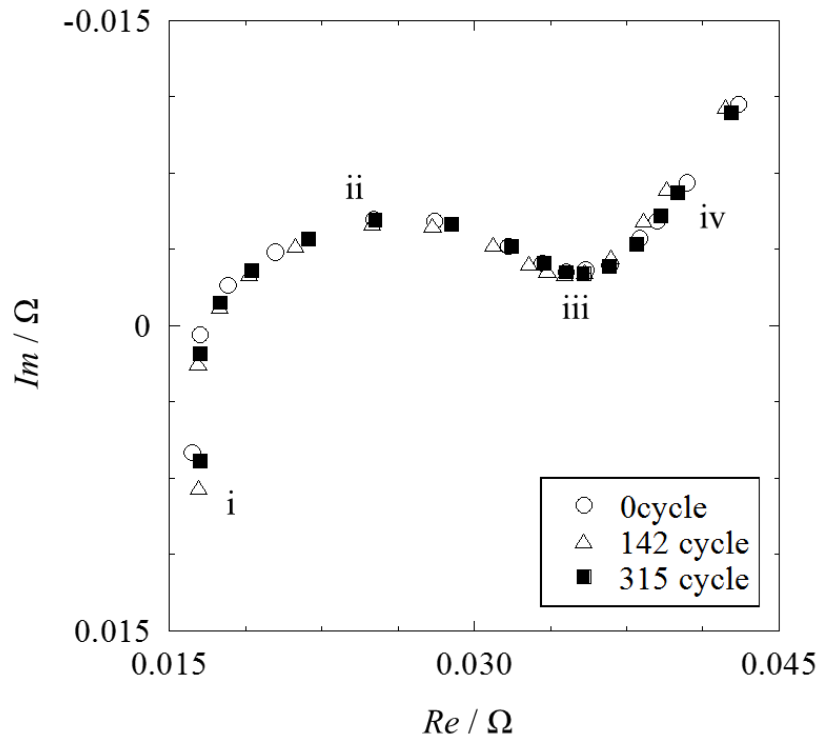


図 70 Lot B : 1.05 C 充電/1.05 C 放電を 23°C で繰り返したセルのインピーダンスの変化  
(i, 10 kHz, ii, 100 Hz, iii, 1 Hz, iv, 100 mHz)

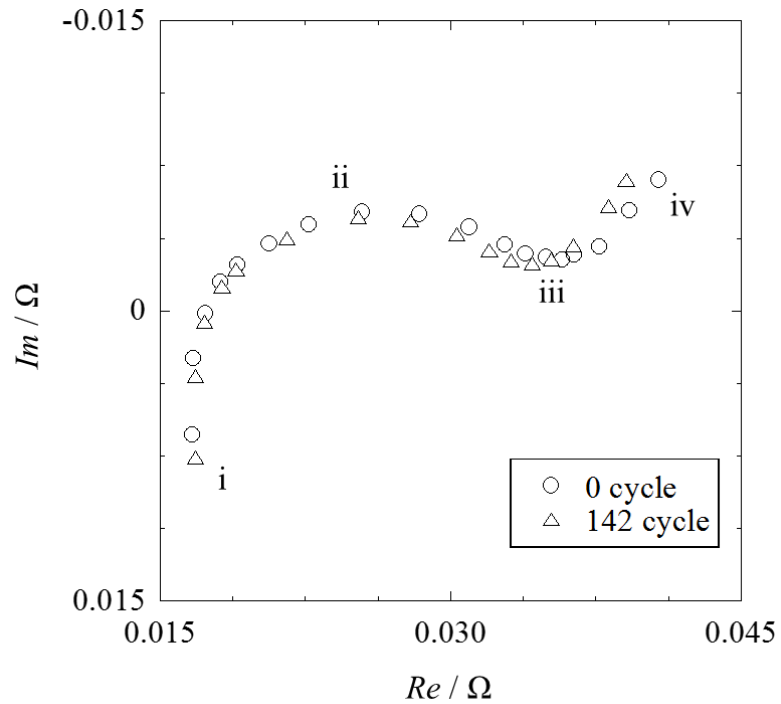


図 71 Lot B : 1.05 C 充電/1.05 C 放電を 10°C で繰り返したセルのインピーダンスの変化  
(i, 10 kHz, ii, 100 Hz, iii, 1 Hz, iv, 100 mHz)

#### 4.5.8 異常が生じたセルの電気的特性の変化

1.05 C, 10°Cで充放電したセルでは、他のセルとは異なる特徴的な変化が見られた。よって、以下では特に Test1 と Test2 の充放電データおよび AC インピーダンスの変化についてまとめる。Lot A と Lot B 共に同様の変化をたどっているために LotA のセルである Test1 のデータを以下では利用する。

10°C, 1.05 C で充放電を繰り返したセルについては、図 72 に示すように、充放電サイクルにおける電圧の挙動に揺らぎが生じた。この揺らぎについて、図中で特に顕著に生じている 5 サイクル目のデータを、正常に充放電が行えている 1 サイクル目のデータと差分を取り、比較したデータを図 73 に示す。また、オリビン型電池における、正負極それぞれの充放電特性について図 74 に示す[1]。

また、図 75 と図 76 に充放電特性に異常が生じたセルの、10°Cにおける AC インピーダンスの測定結果および 23°Cにおける AC インピーダンスの測定結果を示す。図 75 は試験を中断した直後に測定した AC インピーダンスと、その前のサイクルで測定していた AC インピーダンスの測定結果を示している。試験中断直後には、充放電も行えていたこともあり、AC インピーダンスは正常に測定できている。しかしながら、試験終了後、翌日に常温で AC インピーダンス測定を試みたところ、AC インピーダンスの測定結果が正常時のものとは異なる半円弧として確認された。しかしながら、一か月保管した後に再度 AC インピーダンス測定を常温で試みたところ、AC インピーダンスの電荷移動抵抗を表す半円弧は大きくなったものの、正常時と同様の円弧を描いて測定することができた。

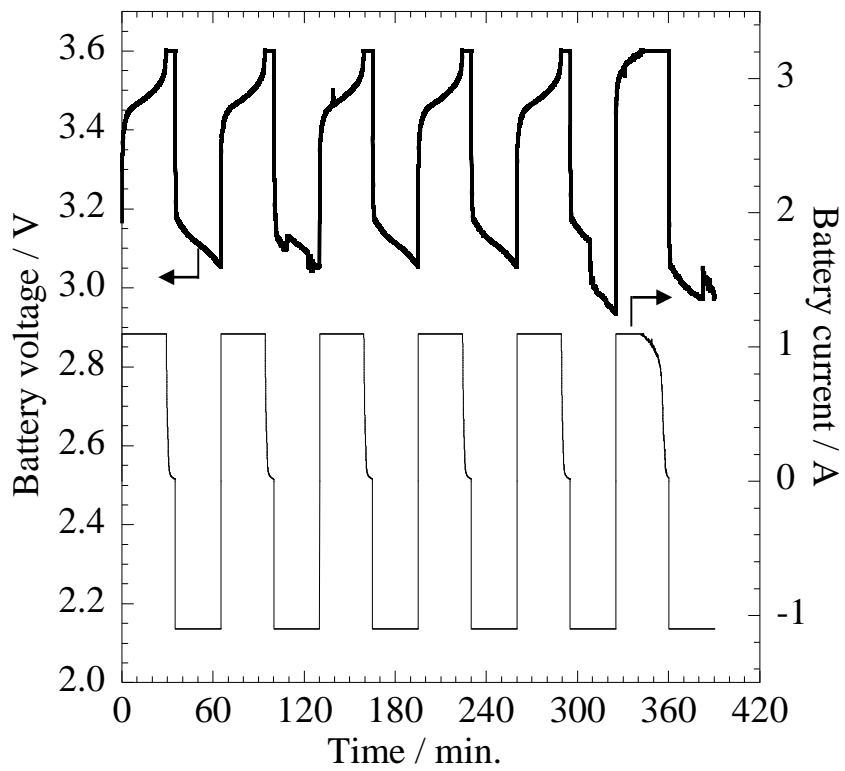
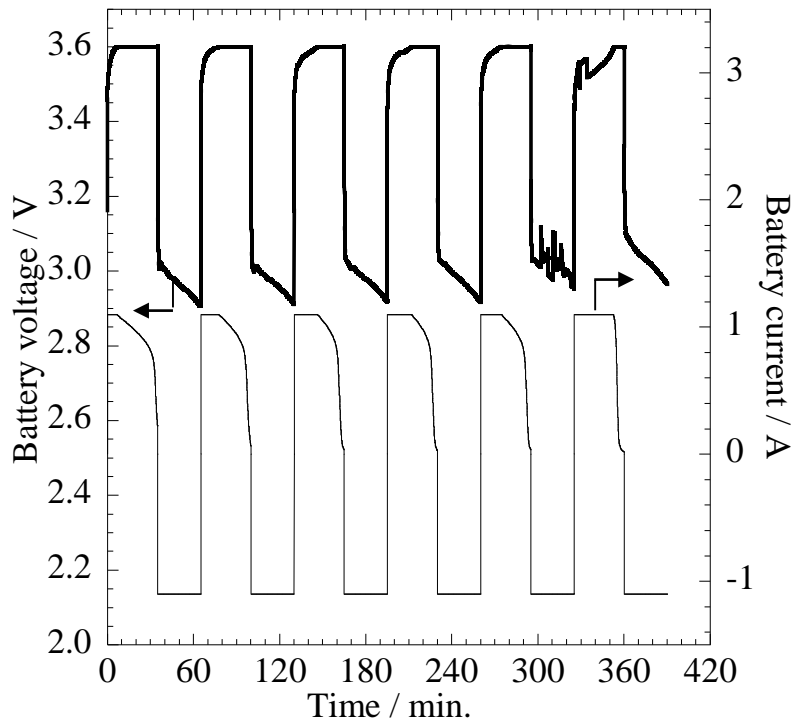


図 72 リチウムプレーティングが生じた際の充放電特性の変化  
 上：570～575 サイクル目データ  
 下：591～596 サイクル目データ

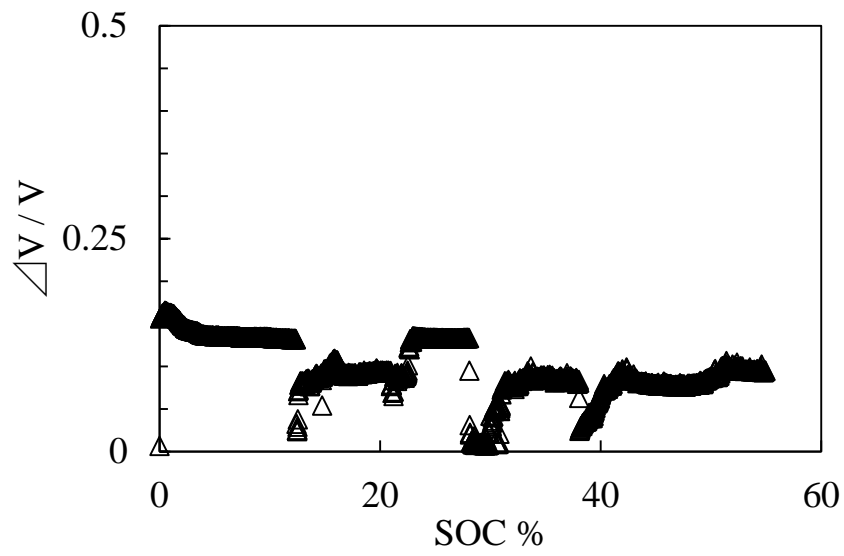


図 73 574 サイクル目における放電電圧と 560 サイクル目における放電電圧の差

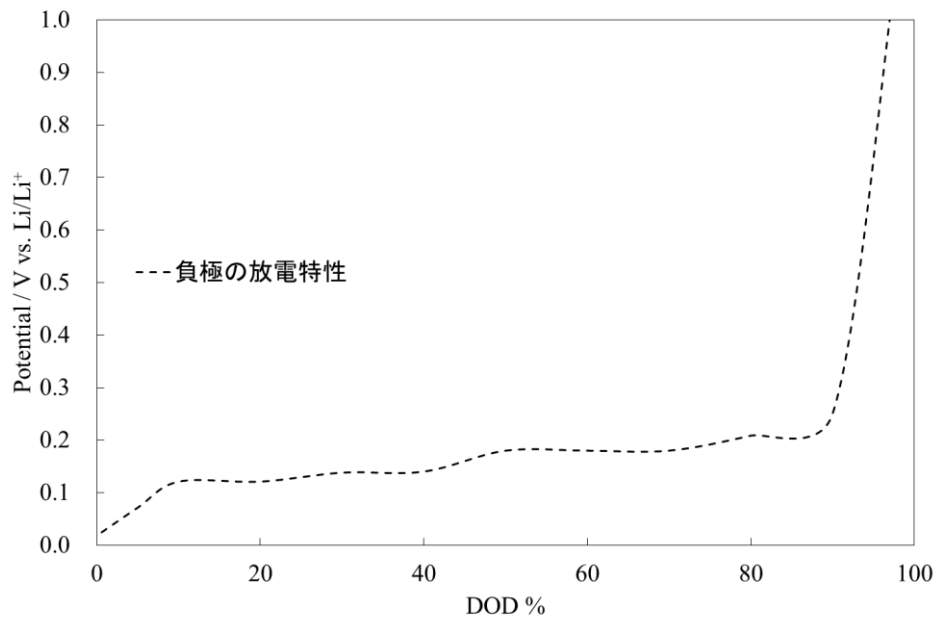


図 74 充電した際の正負極の SOC に応じた電位変化[1]

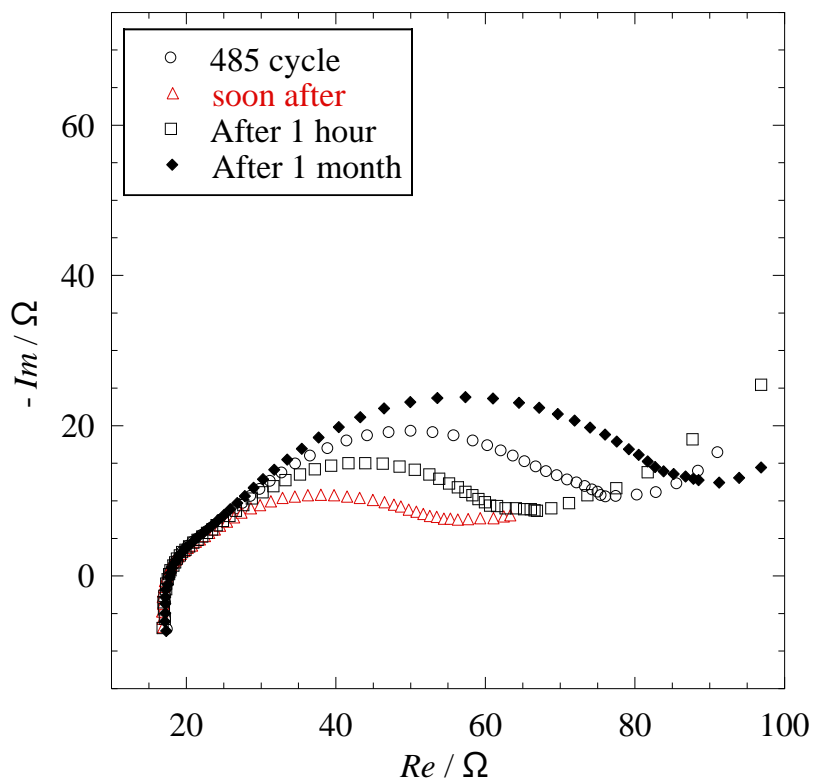


図 75 異常が生じた Test1 における，10°Cでインピーダンスを測定した結果の比較

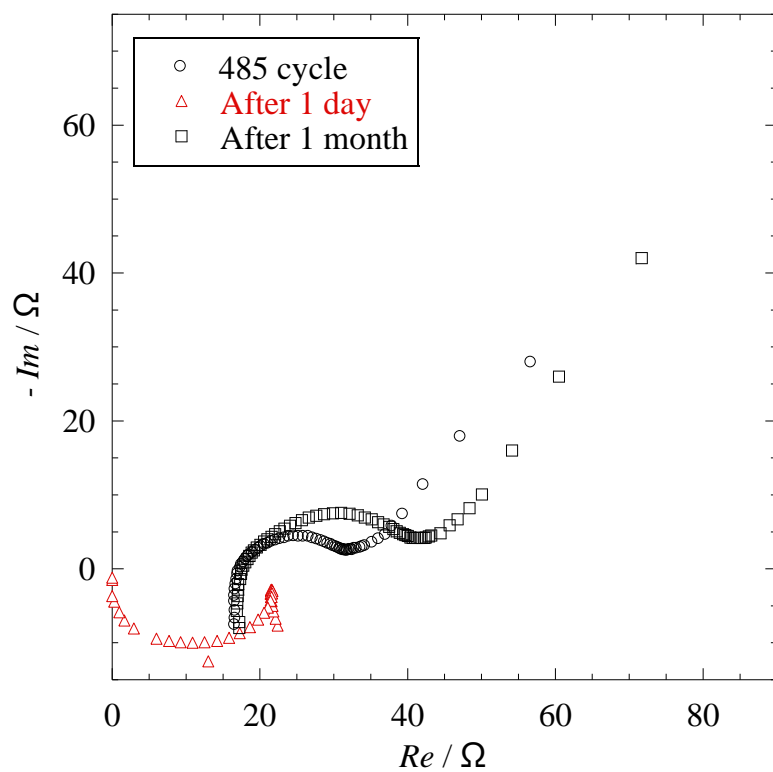


図 76 異常が生じた Test1 における，23°Cでインピーダンスを測定した結果の比較

## 4.6 試験結果の考察

以下では、特に特徴的な変化が現れた  $10^{\circ}\text{C}$ 、 $1.05\text{C}$  にて試験を行った Test1 と Test2, そして比較のために、同一温度で  $0.5\text{C}$  で充放電した Test3 のデータを用いて考察する。いずれのケースも 2セルずつ試験している。また、サイクル中に負荷変動により DC 抵抗の変化を確認している。さらに、充放電を繰り返すことによる電池内部状態の継時的な変化は、定期的に容量確認と AC インピーダンス測定を行うことで理解しようとした。

充放電を繰り返すことによるセルの性能変化を確認するために、 $10^{\circ}\text{C}$ における充放電サイクルを定期的に中断し、 $23^{\circ}\text{C}$ で充放電容量を確認した。2回繰り返した容量確認において、2回目の放電容量のサイクル数に対する変化を図 77 に示す。過去の試験条件と等しい  $0.55\text{A}$  にて充電していたセルは一時的に容量が増加した。この傾向は過去の実験結果と一致している[10]。基本的にはサイクルを経ることで容量は減少し、 $1.1\text{A}$  にて充電したセルの方が  $0.55\text{A}$  にて充電したセルに比べて容量の低下が顕著であった。

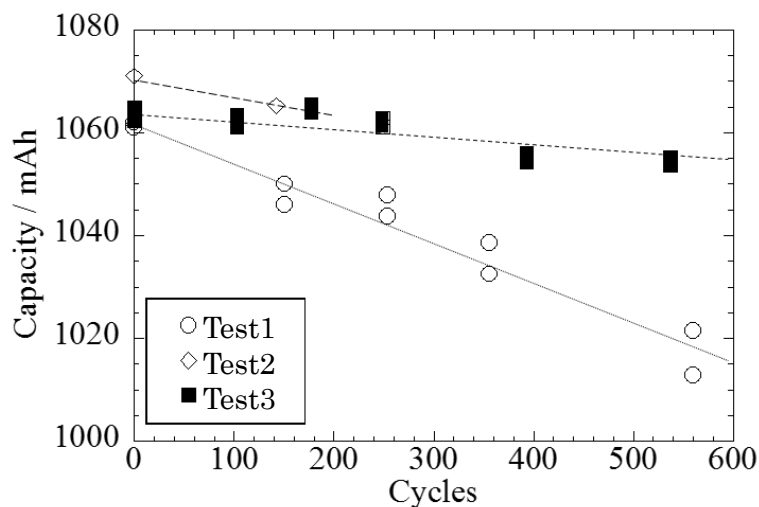


図 77 Test1, Test2, Test3 の容量推移

容量確認後に、充放電を繰り返すことによるセルの電気化学的な内部状態の変化を確認するため、AC インピーダンスの測定を実施した。各容量確認で得られた 2 回目の放電容量をその時点での 100% 容量とみなし、この容量の 50% 相当を定電流により充電した。AC インピーダンスは 3 回測定し、図 65 に示すように、ナイキストプロットにおける X 軸との交点 ( $R_{sol}$ ) および円弧の直径 ( $R_{ct}$ ) が各測定結果にて一致していることを確認した。 $R_{sol}$  は電解液抵抗を始め、ライン抵抗などの直



流抵抗の影響が含まれた抵抗値である。 $R_{ct}$ は活物質内部における電荷移動抵抗を示す。過去の実験では、サイクルを経ることで充放電を繰り返した温度により異なる $R_{sol}$ と $R_{ct}$ の変化をしたために、 $R_{sol}$ と $R_{ct}$ の変化に特に着目してACインピーダンスの変化を確認した。図 68 と 図 71 は 1.1 A で充電したセルのナイキストプロットを示す。

$R_{sol}$ と $R_{ct}$ の継時的な変化を定量的に把握するために、図 68 と 図 71 に示すナイキストプロットに対して図 64 に示す一般的な等価回路によりフィッティングを行った。以下、 $R$ は抵抗、 $CPE$ はキャパシタンス、 $L$ はコイル、 $W$ はワルブルグ項を表す。測定ラインやシリンダー型セルであることから、高周波領域にコイル成分が生じるため、 $R-L$ の並列回路を設定した。電解液抵抗を模擬するため、 $R_{sol}$ を設定した。正負極の活物質内での抵抗を模擬するために、 $R_{ct}-CPE, W$ 回路を設定した。 $R_{sol}$ は特徴的な変化を示さなかったのに対して、 $R_{ct}$ は特徴的な変化を示したために、図 78 にフィッティングにより算出した $R_{ct}$ の結果を示す。いずれのセルにおいても通常の劣化とは異なり $R_{ct}$ は減少する傾向が確認されており、この結果は過去の実験結果とも一致している[10]。その中で、高レートで充放電を繰り返していた Test1 と Test2 では、 $R_{ct}$ が特に小さい値を示していた。

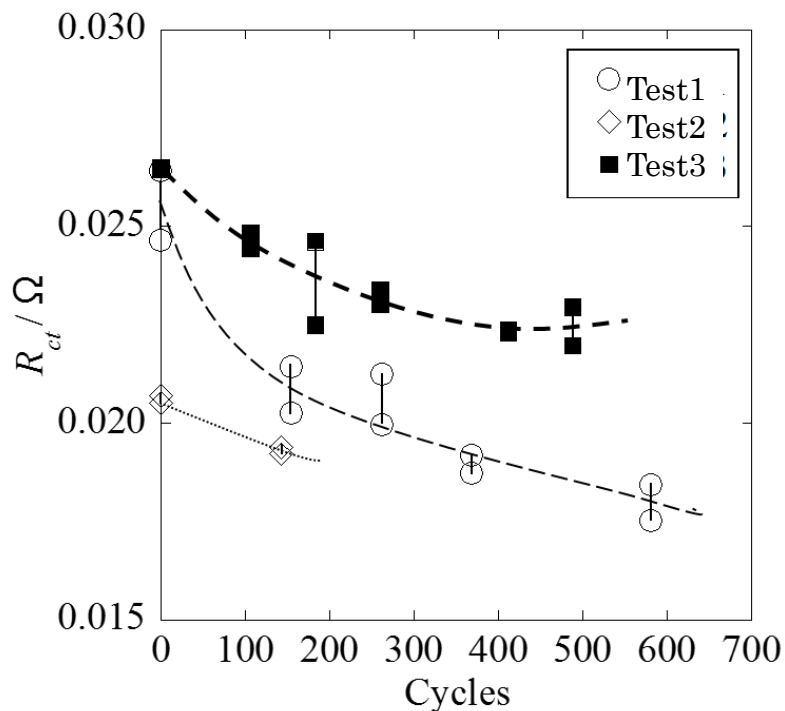


図 78 Test1, Test2, Test3 の  $R_{ct}$  の推移

セルの充放電性能の変化を理解するために、DC 抵抗および放電末期電圧の継時的な変化を確認した。セルが劣化することにより、内部抵抗は増大することが一般的に知られている。そのため、セルが劣化した場合には、DC 抵抗および放電末期電圧に変化が表れると考えた。

DC 抵抗は、サイクル中に、充電後、1.1 A で 30 分放電した後に、1.1 A から 1.21 A に放電電流を変化させ、その際の電圧の応答から算出した。DC 抵抗は、放電電流を変化させる直前のデータと、変化させてから 10 秒後の応答の差から算出した。算出した結果を図 79 に示す。特徴的な DC 抵抗の変化は確認されなかった。負荷を変動してから 10 秒後の応答から算出した DC 抵抗値は、0.1 Hz における AC インピーダンスの虚数成分と実数成分のベクトルの絶対値に相当すると言われている。図 68～図 71 に示したナイキストプロットから 0.1 Hz における AC インピーダンスの絶対値を算出し、比較したところ、両データ共にサークルに対しての特徴的な変化は見出されなかった。つまり、AC インピーダンスが特徴的に変化する中で、充放電サイクルから算出した DC 抵抗においては、充電レートが異なることによる特徴的な変化を確認することはできなかった。これは、LiFePO<sub>4</sub>/C-graphite 型電池は広い領域で電位変化が非常に小さいために、DC 抵抗に変化が表れにくいいためである可能性があり得る。

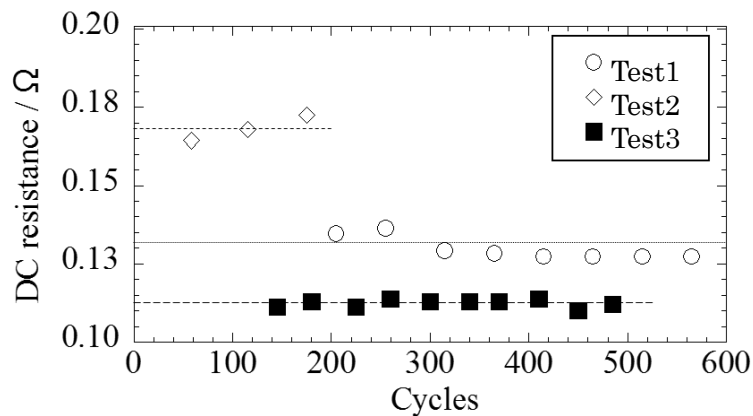


図 79 DC 抵抗の推移

また、各サイクルにおける放電終了時の電圧の推移を図 62 と図 63 に示す。Test3 の放電末期電圧はサイクルを通して大きな変化はなかったのに対して、Test1 と Test2 の放電末期電圧は変化した。Test1 の放電末期電圧は容量確認を挟むごとに徐々に高くなっている。また、Test1 と Test2 はサイクル終盤に放電末期電圧が大きく低くなっている。

放電末期電圧が大きく低くなっている際の充放電特性を抜粋し、図 80 に示す。(a)は Test1, (b)は Test2 の充放電特性をそれぞれ示す。

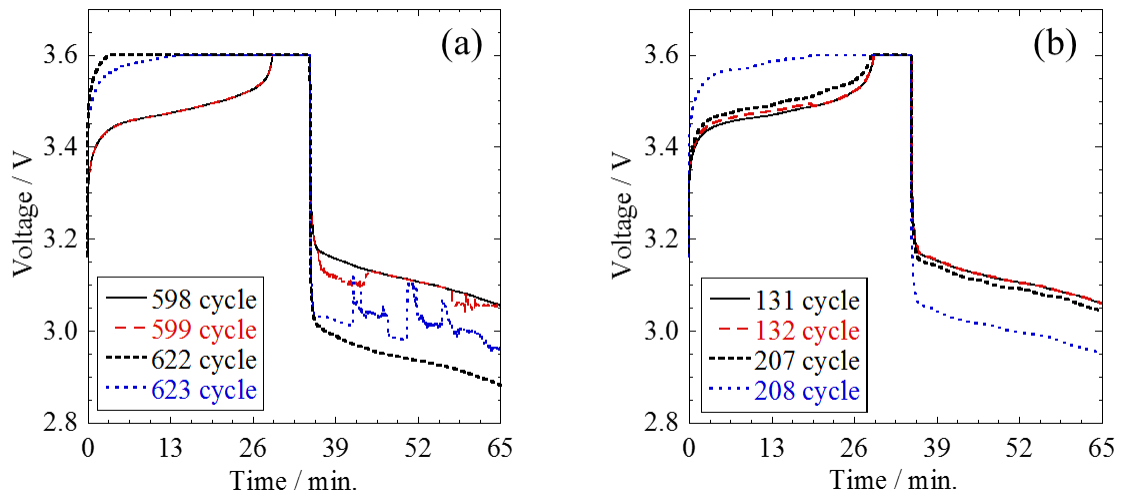


図 80 Test1 と Test2 の充放電サイクル中に特徴的に変化した充放電電圧の変化

(a)に示す Test1 について、598 サイクル目までは一定の充放電カーブを描いていた。しかしながら、599 サイクル目において、一定電流で放電しているにもかかわらず、放電電圧に 100mV 程度の変化が表れた。その後、充電電圧は徐々に高く、放電電圧は徐々に低くなり、622 サイクル目に示すような充放電特性で安定していた。しかし、623 サイクル目において一定電流で放電しているにもかかわらず、622 サイクル目に比べて放電電圧が高くなり、不規則に電圧が変化する傾向が確認された。この電圧の変化幅は 50mV から 100mV の範囲にある。

同様の傾向は(b)に示す Test2 にも生じている。131 サイクル目までは等しく充電を繰り返していたにもかかわらず、直前のサイクルで得られた充電電圧に比べて一時的に充電電圧が高くなる傾向が確認された。そして 207 サイクル目に示すように充電電圧は徐々に高く、放電電圧は徐々に低くなった。この傾向は Test1 と同様である。その後、容量確認および AC インピーダンス測定を実施し、23°C で SOC50%において一か月の保管期間が生じた。そして 10°C にセル温度を戻し、同条件で充放電を繰り返そうと試みたところ、208 サイクル目に示すように充電電圧は高く、放電電圧は低くなった。その後、充放電電圧は不規則に変化し、Test1 と同様の傾向が表れると想定されたため、試験を中断した。その後、容量確認を実施しようとしたところ、図 81 に示すように充電電圧が不規則に変化したために、試験を中断することとした。この不規則な電圧の変化幅も 150 サイクル目における容量確認時の充電電圧と比べると 100mV ほど高くなっており、新規購入し

た Test2 においても, Test1 と同様の結果が得られていると考えた.

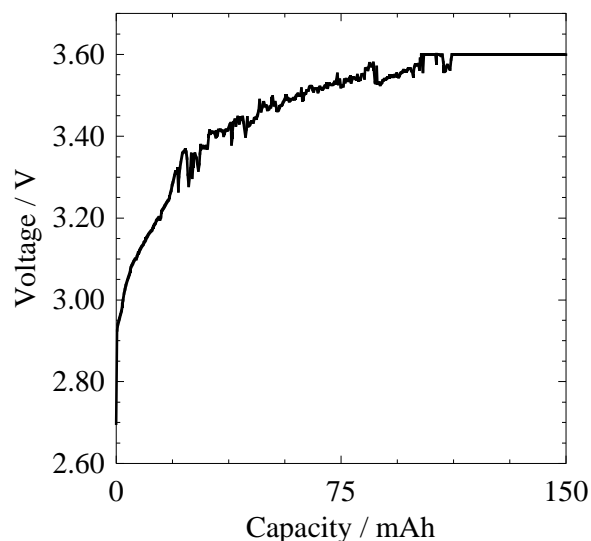


図 81 充電電圧に異常が生じた際の Test2 の充電特性

Test1 および Test2 において, 充放電を繰り返すことで一時的に電圧が高く表れる現象が確認された. セルの電圧が高く生じるということは, 負極の電位が低くなっていることを意味する. 負極の電位が低くなる原因としては, 負極の SOC が高い領域で充放電が繰り返されていること, もしくは負極にリチウム金属が析出していることが挙げられる.

充放電を繰り返す中で, 前のサイクルに比べて放電電圧が高くなるという結果については, 例えば Hein ら Ratz らが報告している. 彼らは, 局所的にリチウム金属が析出する場合には, 負極の電位が下がることでセル電圧が高くなることをシミュレーションにより見出している. この際に, リチウム金属の析出は負極間に局所的に生じ, 析出と消失を繰り返しながら徐々に電極全体で析出することでリチウムプレーティングに至ることを報告している. また, Petzl らは, リチウムプレーティングが発生する前兆として, 充放電に寄与するリチウムイオンが減ることで正負極のバランスがずれ, 負極の SOC が高い状態となることがあり得ると報告している.

オリビン型電池の負極として利用されているグラファイタイズドカーボン, SOC に応じて異なる電位を有する. 充放電を繰り返している SOC100%から SOC50%の範囲において, グラファイトは SOC50%付近ではリチウム金属に対して 100 mV 程度の電位を有し, 充電が進むにつれてグラファイト中のリチウムイオンの総量が増えることで 0 V に近づく. ここで, もしも負極にリチウム金属が

析出した場合には、リチウム金属に対する電位差は 0 V になるため、負極が有する電位は 0 V になる。つまり、負極にリチウム金属が析出した場合には、負極が有する電位分、セル電圧は高くなる。

Test1 と Test2 において、いずれのセルについても、同じ条件で充放電していたにも関わらず、不規則に電圧が変動したサイクルにおける電圧は直前の充放電サイクルで得られた電圧と比べて 100 mV 程度高くなっている。これは、リチウムプレーティングが負極に生じることによる電位差がセル電圧として表れている可能性がある。この傾向は、Ratz や Petzl らの報告とも一致することから、我々は、リチウムプレーティングが生じた際の充放電挙動を実験的に捉えた可能性があると考えた。さらに Test1 と Test2 いずれにおいても同様の結果が得られていることから、保管期間の有無に依らず、10°C、1.1 A にて充放電を繰り返すことにより、リチウムプレーティングが発生する可能性があることが分かった。また、 $R_{ct}$  が下がり続けたセルにおいてリチウムプレーティングと思しき現象が発生したことにより、 $R_{ct}$  が下がり続けたこととリチウムプレーティングに関係があることが示唆された。

一般的に、充放電を繰り返すと劣化に伴い電池の  $R_{ct}$  は増大する。その原因には、導電助剤の剥離や、活物質の粒径変化、負極における SEI (Solid Electrolyte Interface) 皮膜の形成が挙げられる。しかしながら、充放電を繰り返す中で  $R_{ct}$  が小さくなる傾向が本研究では得られた。

$R_{ct}$  が小さくなる理由として、例えば、活物質の活性化が進むことや電解液の浸透が進むこと、負極にリチウムイオンが残留していることが可能性として挙げられる。しかしながら、最終的にリチウムプレーティングに至っていることから、 $R_{ct}$  の減少は負極活物質内へのリチウムイオンの残留を反映している可能性があると考えた。

負極からのリチウムイオンの脱離反応である放電の方が、負極への挿入反応である充電よりも行いやすいと言われている。そのため、充放電を繰り返す中で充電時に負極に挿入されたリチウムイオンが完全に脱離せず、一部が負極の活物質内に留った場合、負極 SOC が徐々に増大することになる。Petzl [4,5] からも実験を通して同様の報告しており、彼らの研究から低温で充放電を繰り返すことで、充放電に寄与するリチウムイオンが減少し、正負極のバランスがずれる可能性が示唆された。負極にリチウムイオンが残留する場合、負極 SOC が徐々に高い方へとシフトすることとなる。負極の充電状態が高いほどセルの充電状態は高くなり、 $R_{ct}$

は小さくなる．この結果は図 78 に示す  $R_{ct}$  の算出結果とも一致している．

よって， $10^{\circ}\text{C}$ にて  $1.05\text{C}$  で充放電を繰り返し，サイクル中に定期的に負荷変動を与え，充放電サイクルを中断して容量確認および AC インピーダンス測定を実施したセルについてリチウムプレーティングが発生したことから，リチウムプレーティングが発生した現象の特定には至らないものの，リチウムプレーティングが発生するまでの過程については以下のような可能性が考えられる．まず，充放電を繰り返すことにより，挿入/脱離のバランスが崩れて負極にリチウムイオンが残留した．残留により負極 SOC が徐々に高くなり，負極の余剰領域が徐々になくなった．そして最終的に，リチウム金属の析出消失を繰り返しながら，リチウムプレーティングに至った可能性があるかと推察できる．

## 4.7 参考文献

1. Vetter, J., Novák, P., Wagner, M. R., Veit, C., Möller, K. C., Besenhard, J. O., Hammouche, A. (2005). Ageing mechanisms in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 147(1-2), 269–281.
2. Z. Li, J. Huang, B. Y. Liaw, V. Metzler, J. Zhang (2014). A review of lithium deposition in lithium-ion and lithium metal secondary batteries, *J. Power Sources*, 254, 168–182.
3. Zinth, V., Von Lüders, C., Hofmann, M., Hattendorff, J., Buchberger, I., Erhard, S. Gilles, R. (2014). Lithium plating in lithium-ion batteries at sub-ambient temperatures investigated by in situ neutron diffraction. *Journal of Power Sources*, 271, 152–159.
4. Petzl, M., Kasper, M., & Danzer, M. A. (2015). Lithium plating in a commercial lithium-ion battery – A low-temperature aging study. *Journal of Power Sources*, 275, 799–807.
5. M. Petzl, M. Danzer (2014). Nondestructive detection, characterization, and quantification of lithium plating in commercial lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 254, 80–87.
6. S. Hein, A. Latz (2016). Influence of local lithium metal deposition in 3D microstructures on local and global behavior of Lithium-ion batteries, *Electrochimica Acta*, 201, 354-365.
7. A. K. Padhi, K. S. N. and J. B. G. (1997). Phospho - olivines as Positive - Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries, 144(4), 2-8.
8. M. Dubarry, C. Truchor, and B. Y. Liaw, *J. Power Sources*, **258**, 408 (2014).
9. Dubarry, M., Truchot, C., & Liaw, B. Y. (2012). Synthesize battery degradation modes via a diagnostic and prognostic model. *Journal of Power Sources*, 219, 204–216.
10. 田中 康平, 曾根 理嗣, Omar S. MENDOZA-HERNANDEZ, 福田 盛介, 板垣 昌幸, 繰り返し充放電における LiFePO<sub>4</sub> を正極に持つリチウムイオン二次電池の交流インピーダンスの推移, *Electrochemistry*, Vol. 84 (2016) No. 8 p. 601-604.
11. Fleischer, C., Waag, W., Heyn, H., & Uwe, D. (2014). On-line adaptive battery impedance parameter and state estimation considering physical principles in reduced order equivalent circuit battery models Part 1 . Requirements , critical review of methods and modeling. *Journal of Power Sources*, 260, 276–291.
12. Fleischer, C., Waag, W., Heyn, H., & Uwe, D. (2014). On-line adaptive battery impedance parameter and state estimation considering physical principles in reduced order equivalent circuit battery models : Part 2 . Parameter and state estimation. *Journal of Power Sources*, 262, 457–482.

13. Zhang, W. J. (2011). Structure and performance of LiFePO<sub>4</sub> cathode materials: A review. *Journal of Power Sources*, 196(6), 2962–2970. <http://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.11.113>
14. 菅野了次, 構造からみたリチウム電池電極材料, GS Yuasa Technical Report, 2006年7月 第3巻 第1号.
15. Uhlmann, C., Illig, J., Ender, M., Schuster, R., & Ivers-Tiffée, E. (2015). In situ detection of lithium metal plating on graphite in experimental cells. *Journal of Power Sources*, 279, 428–438.
16. Vijay A. Sethuraman, Laurence J. Hardwick, Venekat Srinivasan and Robert Kostecki, Surface Structural Disordering in Graphite upon Lithium Intercalation/ Deintercalation, *Journal of Power Sources*, 195 (11), 3655-3660, 2010.
17. R. YAZAMI and PH. TOUZAIN (1983). A Reversible Graphite-Lithium Negative Electrode for Electrochemical Generators, *J. Power Sources*, 9 365 - 371.
18. Dahn, J.R, Phase diagram of Li<sub>x</sub>C<sub>6</sub>, *Physical Review B*, Volume 44, Issue 17, 1991, Pages 9170-9177.
19. Kohei Tanaka, Yoshitsugu Sone, Omar S. Mendoza-Hernandez, Seisuke Fukuda, and Masayuki Itagaki, The AC Impedance Changing of the Olivine-type Lithium-Ion Secondary Cells through Charge/Discharge Cycling, *Electrochimica Acta, prepared*, (invited)
20. G. Ning, B. Haran, B. N. Popov, *J. Power Sources*, 117, 160 (2003)
21. T. Nishina, FB technical News, No.64 (2008). [in Japanese]



## 第5章 安全な宇宙機の運用継続に向けて

### 5.1 リチウムプレーティングへの過程

第4章に示したように、10°C、23°C、45°Cで充放電を繰り返した際に特徴的な変化が確認された10°Cにおいて、更なる試験を実施したところ、リチウムプレーティングと思しき現象を実験的に捉えるに至った。結果としては、1.05 C、10°Cで充放電を繰り返したセルについて、Lot AおよびLot Bにおいてリチウムプレーティングが生じた。この際に、4.5.1節、4.5.2節、4.5.3節、4.5.4節、4.5.4節に示したように、宇宙機の運用として得られる一次情報である電圧・電流からは、リチウムプレーティングの前兆としての変化は生じていなかったが、4.5.6節に示したように、ACインピーダンスの測定結果においては、リチウムプレーティングが生じたセルにのみ、有意に変化が生じていた。

このリチウムプレーティングは4.6節における考察のように、負極へのリチウムイオン残留の末に生じた。実験結果から、考え得る、リチウムプレーティングまでの過程を図82と図83に示す。

一般的に、リチウムイオンの電極への挿入および脱離については、脱離の方がしにくいと言われている。そのような中で、低温、高レートで充放電を繰り返す場合には、さらに脱離がしにくい状態となる。つまり、充放電を繰り返す中で充電時に負極に挿入されたリチウムイオンが完全に脱離せずに、一部が負極の活物質、即ちグラファタイトドカーボンの内部に留まる場合には、正負極間のバランスがずれることで負極における充放電に利用される領域は変わる。このような場合には、負極SOCは徐々に高い方へとシフトすることとなり、放電特性が変化することにつながる。また、負極のSOCが高いほどインピーダンスは小さくなることから、インピーダンスの測定結果とも矛盾しない。この際に、リチウムイオンが表面においてSEI被膜に変化する場合も起こり得る。このような場合には、Lot Bのように直流抵抗が増大する傾向が生じたのちに、リチウムプレーティングが発生するような場合もあり得ると考えられる。

この状態がさらに継続すると、負極の余剰領域がなくなることや、電極表面でのSEI被膜の成長などによって、負極にリチウム金属の析出が生じる場合が起こり得る。負極表面にリチウム金属の析出が生じた状態で充放電を繰り返すことで、最終的には内部短絡に至ると考えられる。

つまり、内部短絡の予兆を検知したい場合には、リチウムイオンの残留、つまり

は AC インピーダンスにおける電荷移動抵抗が縮小する傾向を充放電データから得られると良いと考えられる。

また、一か月常温で保管したことにより、AC インピーダンスが再度円弧を 2 つ描く状態に復帰した。このことから、宇宙機搭載電池においてリチウムプレーティングが発生していることが確認された場合には、温度を上げること、かつ低レートで充放電を繰り返すことにより、負極表面に析出していたリチウム金属が SEI 被膜もしくは負極内部にインターカレーションすることで、電池の状態を復帰できる可能性があることを示唆しているものの、本研究においては安全確保のため、確認には至っていない。

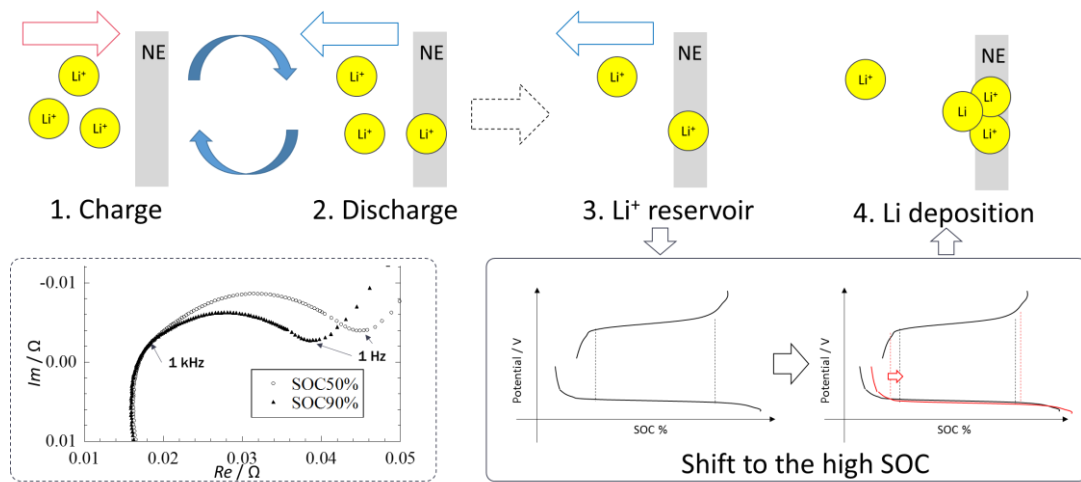


図 82 リチウムプレーティングに至るまでの流れの模式図(1)

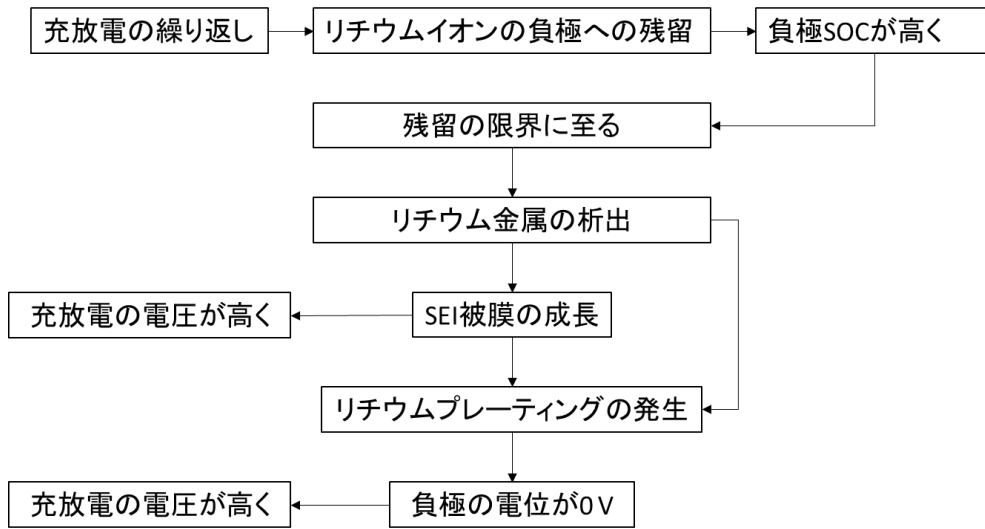


図 83 リチウムプレーティングに至るまでの流れ(2)

## 5.2 宇宙機での内部短絡の検知方法

宇宙機搭載バッテリーで得られる情報は電圧・電流・温度の3つのパラメータである。4章で述べたように、リチウムプレーティングが発生するまでの充放電特性については、リチウムプレーティングが発生する直前には充電電圧が高くなる傾向や放電電圧が低く生じるなど、電圧変動が大きくなる傾向が確認されている。しかしながら、検知をするには変化が直前に生じているために、他の指標からより早くリチウムプレーティングが発生することを予測できることが望ましい。

そこで、ACインピーダンスの変化に着目し、図64の等価回路に沿ってデータを整理した。結果を図84に示す。図中で $R_{sol}$ は電解液抵抗を、 $R_{ct}$ は電荷移動抵抗を表す。特に、高周波側に生じる半円を $R_{ct1}$ 、低周波側に生じる半円を $R_{ct2}$ とする。オリビン型の電池では、正極活物質の粒径が微細化されていることにより正極のACインピーダンスは小さくなると言われていることから、 $R_{ct1}$ を正極における電荷移動抵抗、 $R_{ct2}$ を負極における電荷移動抵抗を反映していると言われる。

図84に示すように、10°C、1.05Cで充放電を繰り返していたセルについては $R_{ct}$ 、特に $R_{ct2}$ が小さくなり続ける傾向が確認されている。しかし、250サイクル以降においては、他の条件で変化は生じていない。また、 $R_{sol}$ についてはどの条件においても変化は生じていなかった。

また、DC抵抗の変化については、負荷変動より算出した結果においては、サイクルを通して大きな変化は確認されなかった。今回はSOC50%付近にて放電電流を1.1 Aから1.21 Aに変更した。そして、負荷変動直前のデータと負荷変動より10秒後のデータを利用してDC抵抗を算出した。一般的には、10秒後のデータを利用して算出した負荷変動は1/10 Hz近傍のACインピーダンスと相関を持つはずである。しかしながら、今回の実験結果からは、互いに有意な関係は見られず、ACインピーダンスでは変化が生じているにも関わらず、DC抵抗については大きな変化が生じなかった。

以上から、リチウムプレーティングを検知することに向けて、 $R_{ct}$ が縮小する傾向を検知することが重要であることが分かる。この $R_{ct}$ が縮小する傾向は、1/8 Hzと低サンプリング頻度な「れいめい」衛星のような宇宙機であっても確認することは可能であり、低周波領域の確認により宇宙機での内部短絡の検知は可能であると言える。

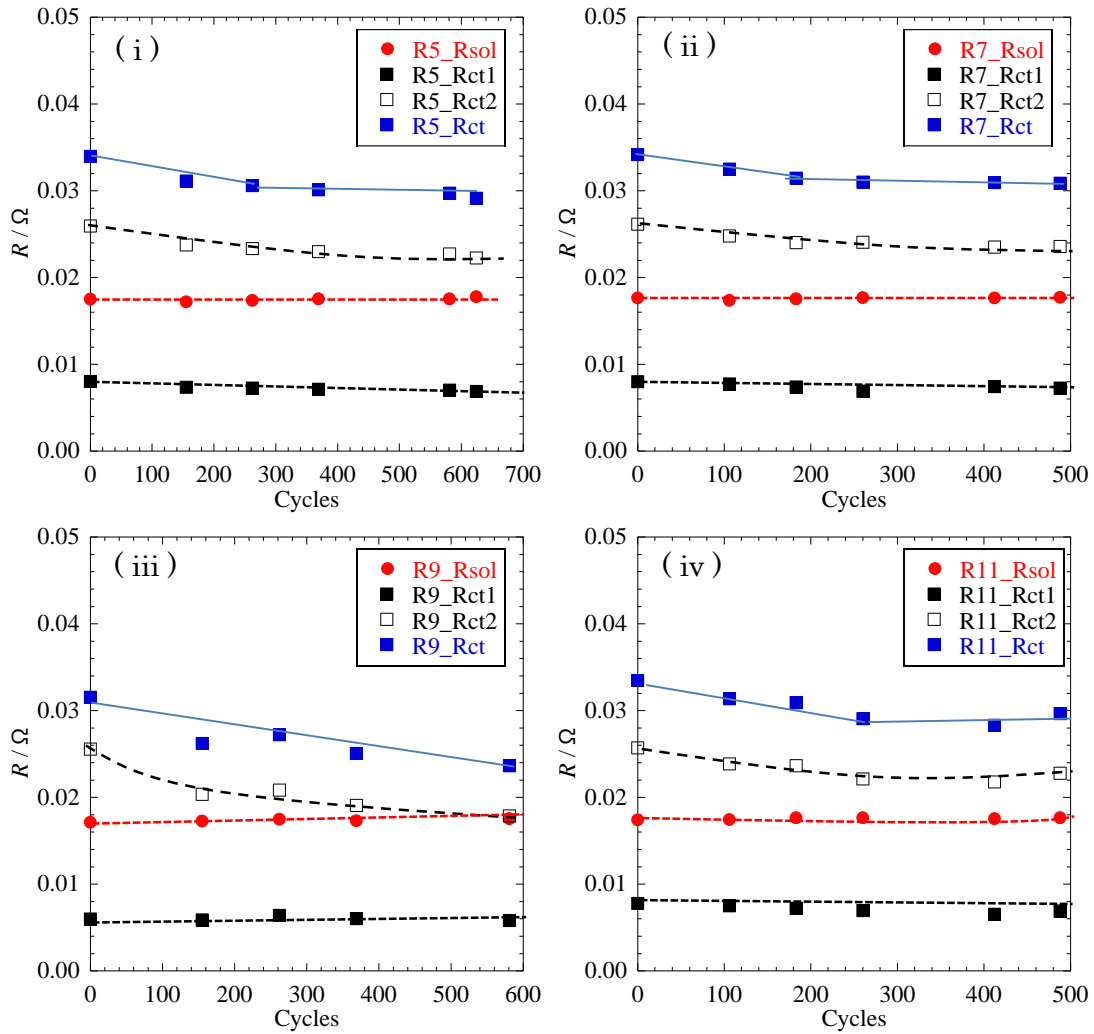


図 84 Lot A のセルにおける各インピーダンス成分の変化

- (i) 23°C, 1.05 C で充放電を繰り返したセルの AC インピーダンス
- (ii) 23°C, 0.52 C で充放電を繰り返したセルの AC インピーダンス
- (iii) 10°C, 1.05 C で充放電を繰り返したセルの AC インピーダンス
- (iv) 10°C, 0.52 C で充放電を繰り返したセルの AC インピーダンス

### 5.3 リチウムプレーティングしたセルの微分容量の推移

LotA において、リチウムプレーティングが生じたセルの微分容量変化を図 85 と図 87 に、リチウムプレーティングしていないセルの微分容量の変化を図 86 と図 88 に示す。両図において、微分容量は同一条件にて容量確認を実施した際のデータを利用した。温度制御による微分容量変化に対する影響を排するために、600 秒間隔での放電電流量に対する電圧変化により微分容量を算出した。

微分容量を算出したところ、横軸を電圧とした場合には、相転移の影響により 3.2 V 近傍に、負極のステージ IV おける相転移に関連するピークがいずれのサイクルにおいても生じていた。この際には、いずれの条件においても同一箇所にピークが生じている。しかしながら、横軸を SOC としたところ、サイクルに応じてピークがシフトしていることが確認できる。この変化は、10°C、1.05C で充放電を繰り返したセル、つまりはインピーダンスの電荷移動抵抗の低下がより顕著であったセルにおいて大きく生じていた。微分容量のピークの変化は、高い SOC 側にシフトしている。本来であれば、相転移に至るまでに要する電流量の変化については、バランスが崩れておらず通常の劣化状態であれば、充放電に寄与するリチウムイオンが減少することにより充放電の効率が悪くなり、結果として低い SOC 側にピークはシフトすることとなる。しかしながら、今回は高い SOC 側にピークはシフトしていることから、4.6 節における考察のように、負極内部にリチウムイオンが残留しており、高い充電状態となっていることがうかがえる。

AC インピーダンスの電荷移動抵抗が低下したことから、正負極のバランスがずれていたことを考察したが、この正負極のバランスがずれたことは、微分容量の変化としても確認すること可能であることが示唆された。

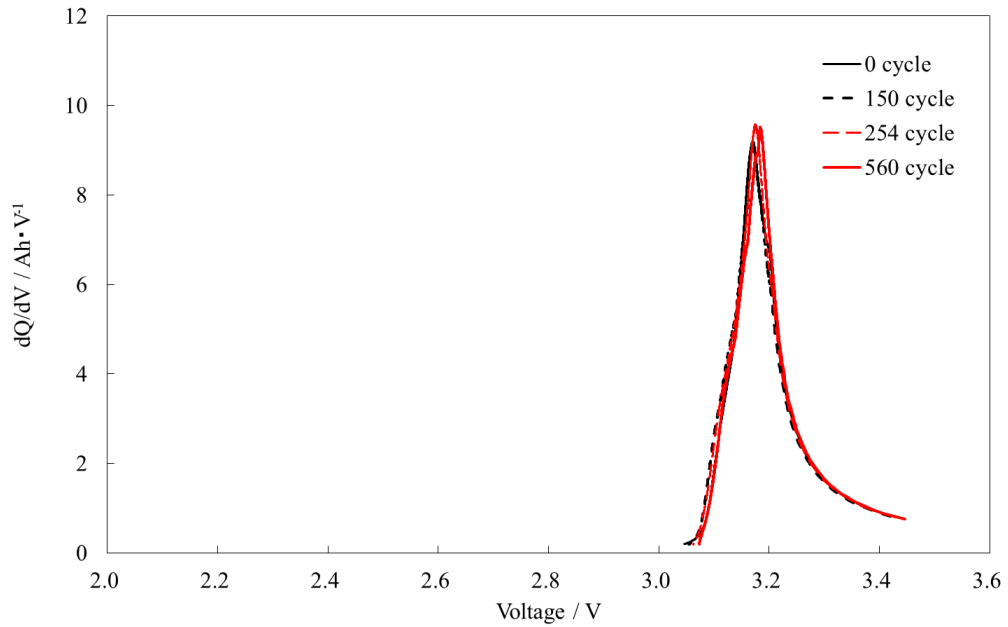


図 85 リチウムプレーティングが生じたセルの 23°C, 1.05C で容量確認時の微分容量の変化

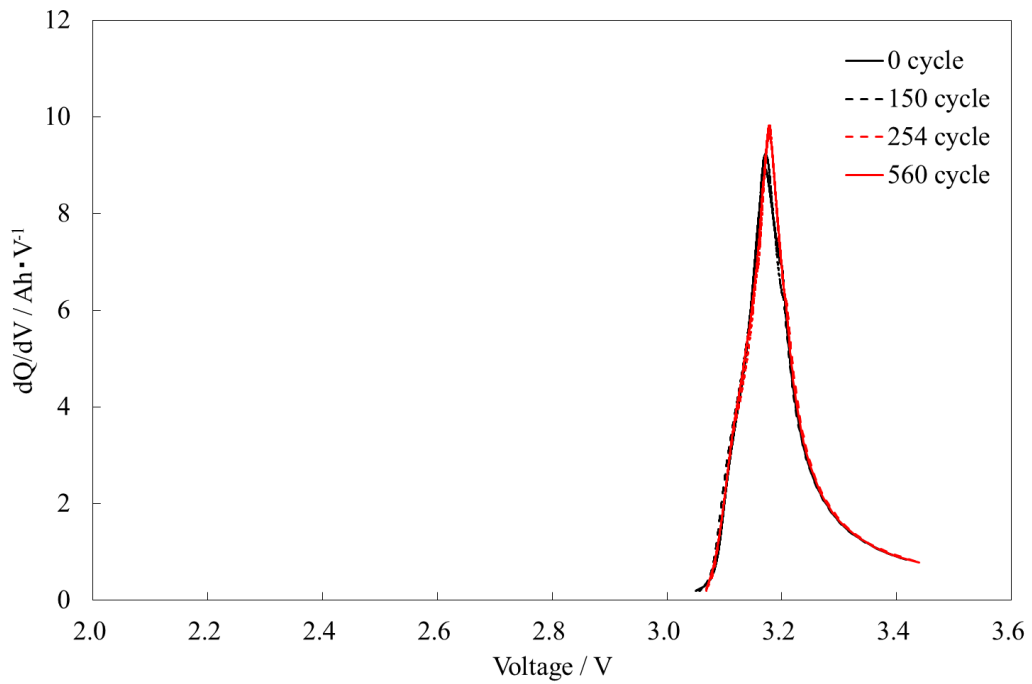


図 86 リチウムプレーティングが生じていないセルの 23°C, 1.05C で容量確認時の微分容量の変化

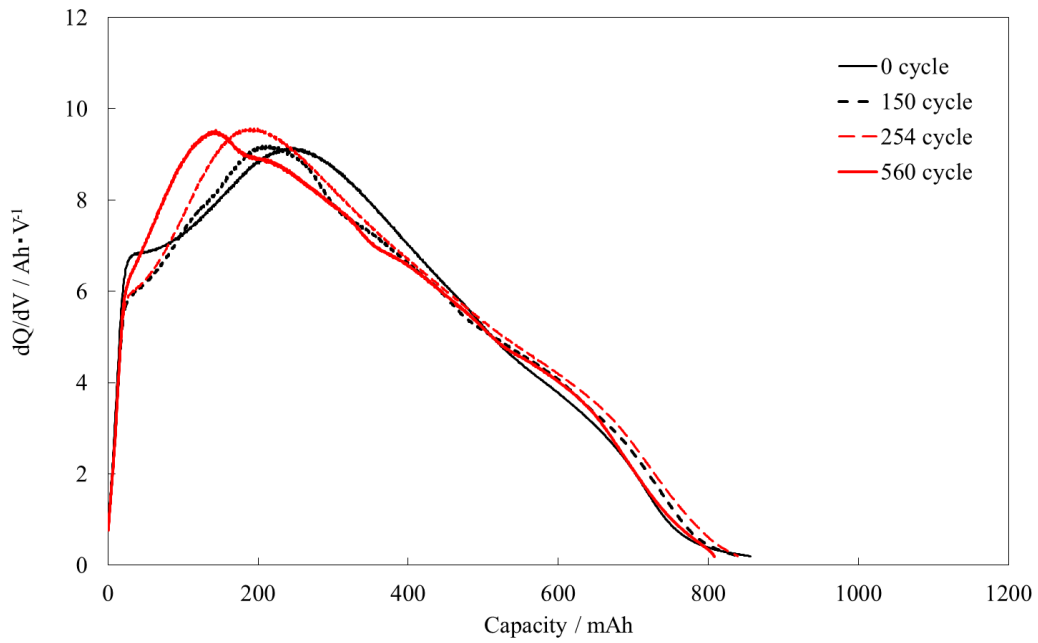


図 87 リチウムプレーティングが生じたセルの 23°C, 1.05C で容量確認時の微分容量の変化

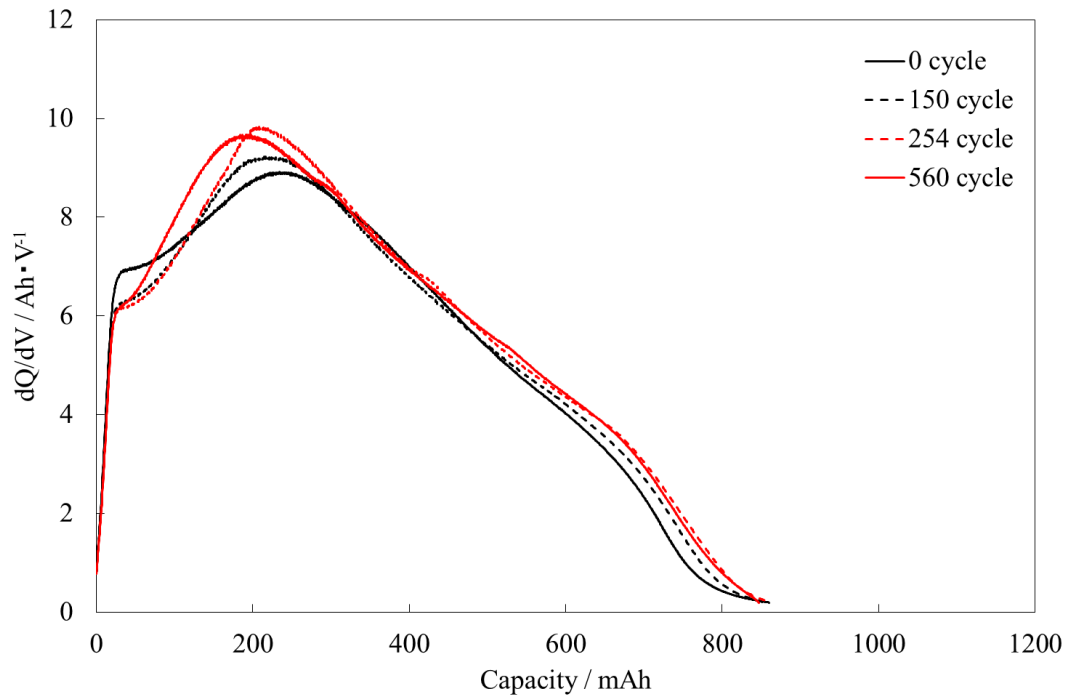


図 88 リチウムプレーティングが生じていないセルの 23°C, 1.05C で容量確認時の微分容量の変化



## 5.4 宇宙機の安全な運用継続に向けて

本研究では、安全に運用を継続することを目指して、電池が陥る異常状態の中でも特に内部短絡に至る前兆となるリチウムプレーティングを充放電データから検知することを目指した。

検知することに向けて、意図的にリチウムプレーティングを発生させるべく充放電データおよび AC インピーダンスの変化に着目して充放電試験を実施した。結果として、宇宙機の運用時に一次情報として得られる電池の電圧・電流・温度の変化からは、有意な変化は確認されなかったものの、リチウムプレーティングが発生する予兆として、正負極のバランスのズレを反映して AC インピーダンスの電荷移動抵抗が低下する傾向が実験的に確認された。

この電荷移動抵抗の低下を確認することは、表 9 に示すような各種パラメータの関係性から、「れいめい」衛星のように低レートサンプリングの宇宙機であっても確認することが可能であることが分かった。しかしながら、サンプリング頻度が落ちることは、算出されるインピーダンスの周波数領域が低くなることを意味し、好ましくはない。また、実験結果から、100mHz 以下の AC インピーダンスは誤差が生じる可能性もあるために、0.1 Hz 以上のサンプリング頻度を有することが望ましい。よって、電荷移動抵抗を算出するためにも、少なくとも 0.1 Hz 程度のサンプリング頻度でデータを取得することが重要となる。

また、8 bit 程度の分解能の「れいめい」衛星であってもインピーダンスの算出は可能であったが、インピーダンスの算出結果の精度はデータ取得の分解能に依存する。例えば、8bit 分解能での計測の場合には、5%程度の誤差が生じる可能性がある。また、複数回のデータ取得から算出結果を比較することにより、傾向としての電荷移動抵抗の変化を抑えることは可能である。しかしながら、正確に電荷移動抵抗の変化を確認するために、計測分解能は 10 bit 以上程度はある方が望ましい。

さらに、温度については AC インピーダンスの算出結果を補正する上で必要となるが、宇宙機においては温度が劇的に変化する設計とすることは少ないために、高分解能のデータは必要とならない。

表 9 宇宙機における HK データ取得方法がインピーダンスの算出に与える影響

サンプリング間隔	算出されるインピーダンスの周波数領域に寄与
電圧・電流の分解能	算出されるインピーダンスの分解能および誤差に寄与
温度分解能	算出されるインピーダンスの誤差に寄与

なお、宇宙機で得られる一次情報を加工することで得られる情報には表 10 に示すように 3 つのパラメータが存在する。

1 つ目は日照日陰の切り替え時や負荷が変動する際に得られる情報である、DC 抵抗の情報である。この情報からは、SEI 被膜の成長など、充放電を繰り返すことにより生じる変化を確認できる可能性がある。

次に、負荷変動により算出が可能な AC インピーダンスの情報から、電池の内部状態を推測できる可能性がある。この情報からは、電荷移動抵抗が縮小する傾向を把握することが可能となるために、リチウムプレーティングの予兆をつかむことができる可能性がある。

最後に、微分容量により内部状態を推測する方法がある。算出のためには、正確な充放電の電流量を積算する必要があるが、微分容量ピークがずれることから正負極のバランスのずれを推測することが可能である。

この際に、実際に正負極のバランスがずれていることを 2 つの視点から確認し、確度を上げるためにも、AC インピーダンスおよび微分容量双方の値を算出し、電池の状態を解釈することが重要となる。

表 10 各種パラメータから確認できる内部状態の変化

項目	取得方法	把握できる内部状態変化
DC 抵抗	日照日陰切り替え時や負荷変動が生じる際の電圧の応答より算出が可能	SEI 被膜の成長などを確認することができるものの、リチウムプレーティングが発生することを検知することは困難
AC インピーダンス	負荷変動が生じている際に算出が可能	電荷移動抵抗を確認することで、正負極のバランスがずれてきていることを確認することができる。かつ、リチウムプレーティングが発生することが検知可能。
微分容量	負荷変動が生じていない際の充放電情報から算出可能。 なお、ヒータの駆動等、微小な負荷変動が生じている場合も許容する。	ピークがシフトしていることを確認することで、正負極のバランスがずれてきていることを確認することができる。かつ、リチウムプレーティングが発生することが検知可能。

以上より，図 89 に示すように，従来の運用では，電圧・電流・温度の観点から地上で充放電を繰り返していた電池との充放電特性の比較によって電池の状態を保証していたが，宇宙機の運用を安全に継続するためには宇宙機に搭載している電池そのものの内部状態を推測し，保証することが重要となる。

このためには，電池の充放電から得られる情報を加工することで，微分容量およびACインピーダンスを定期的に算出し，状態を比較することが重要となる。そして，微分容量のピークがシフトする傾向および電荷移動抵抗の縮小傾向が確認された場合には，運用を中断することを検討し始めることが安全な長期間運用に向けては必要であることが分かった。

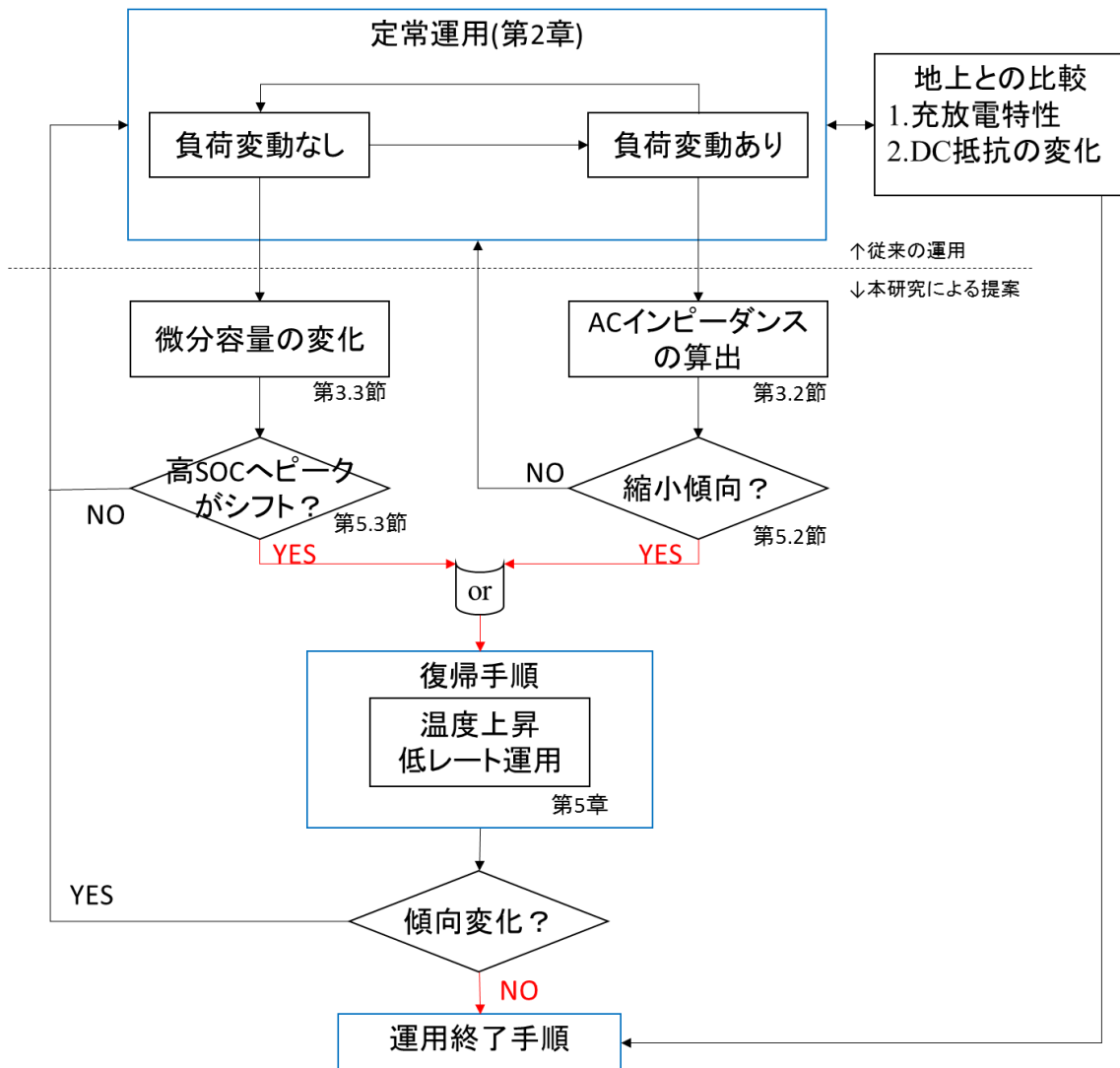


図 89 宇宙機搭載リチウムイオン二次電池の内部状態推定による安全な運用に向けて

## 5.5 参考文献

1. Kohei Tanaka, Yoshitsugu Sone, Omar S. Mendoza-Hernandez, Seisuke Fukuda, and Masayuki Itagaki, The AC Impedance Changing of the Olivine-type Lithium-Ion Secondary Cells through Charge/Discharge Cycling, *Electrochimica Acta*, prepared, (invited)
2. Kohei Tanaka, Omar S. Mendoza-Hernandez, Yoshitsugu Sone, Seisuke Fukuda, Masayuki Itagaki, TOWARD STATE ESTIMATION OF SATELLITE-BORNE LITHIUM-ION BATTERY BASED ON LOW FREQUENCY IMPEDANCE DATA, European Space Power Conference 2016, 10

## 第6章 結論

本研究では、宇宙機を長期間運用することに向けてもっとも課題となる、内部状態の変化が分からないこと、特に内部短絡の兆候が分からないことを解決することを目的としていた。

そのために、地上における充放電試験において、 $10^{\circ}\text{C}$ 、 $1.05\text{C}$  とメーカーの推奨範囲を超えて充放電を繰り返したところ、実際にリチウムプレーティングと思しき兆候が現れた。ただし、定期的に運用を模擬するために実施した負荷変動がリチウムプレーティングの発生に影響しているのか、試験の休止期間が影響しているのか、等の特定には至っていない。しかしながら、リチウムプレーティングが発生したセルについて、AC インピーダンスの測定結果において特徴的な変化を示すことが本研究によって新たに分かった。

運用を模擬した地上における充放電試験から、リチウムプレーティングへとつながるリチウムイオンの負極への残留を、AC インピーダンスにおける電荷移動抵抗の縮小から確認することができた。この電荷移動抵抗の縮小傾向については、「れいめい」衛星のような低サンプリング頻度のデータ取得の宇宙機においても算出できるような低周波領域の変化であることから、宇宙機において十分に検知できる指標であることが分かった。さらに、この電荷移動抵抗の縮小傾向については、微分容量の変化としても捉えられる可能性が示唆された。

つまり、限られた情報しか得られない宇宙機に搭載した状態のバッテリーであっても、地上もしくは搭載コンピュータにより、電圧・電流・温度の3つのパラメータから、AC インピーダンスの情報もしくは微分容量の情報を算出することで、リチウムプレーティング、および内部短絡が生じるかどうかの兆候を把握することができるようになった。

よって、宇宙機搭載リチウムイオン二次電池の内部状態推定による異常検知を行うためには、HK データより、電荷移動抵抗および微分容量を算出すること、更には、地上において搭載する電池の AC インピーダンスの特性および SOC 変化に対する微分容量の変化について把握することが重要であることが分かった。そして、電荷移動抵抗が縮小かつ微分容量のピークが高 SOC 側にシフトした場合には、運用の中断を検討する必要があることが示された。

以上から，本研究により，低周波領域の AC インピーダンス，特に電荷移動抵抗および微分容量に着目しながら運用することで，宇宙機搭載電池に異常が生じていないかを確認しながら，安全に運用できることが明らかとなった．

# 研究実績

## ○査読あり論文（筆頭著者）

繰り返し充放電における LiFePO<sub>4</sub> を正極に持つリチウムイオン二次電池の交流インピーダンスの推移”, 田中康平, 曾根理嗣, Omar S. MENDOZA-HERNANDEZ, 福田盛介, 板垣昌幸, *Electrochemistry*, 84(8), 2016年8月

## ○査読あり論文（筆頭著者以外）

Yamagata, M., Tanaka, K., *et al*, “The First Lithium-ion Battery with Ionic Liquid Electrolyte Demonstrated in Extreme Environment of Space,” *Electrochemistry*, p 918-924, 2015 (8名, 電気化学会論文賞受賞)

Sone, Y., Watanabe, H., Tanaka, K., *et al*, “Long Term Operability of Li-ion Battery under Micro-gravity Condition Demonstrated by the Satellite “REIMEI”,” *Electrochemistry*, 84(1), 12-16. 2016 (10名)

## ○査読なし論文（会議のプロシーディングス等）

1. 田中康平ら, MicroXSAR ミッションのためのオリビン型リチウムイオン電池の充放電サイクル評価, 宇宙・航行エレクトロニクス研究会, 2014.5.23
2. 田中康平ら, 高安全リチウムイオン電池の衛星への搭載検討, 宇宙・航行エレクトロニクス研究会, 2015.5
3. 田中康平ら, インピーダンス情報を利用した衛星搭載バッテリーの内部状態推定の検討, 宇宙科学連合講演会, 2014.11.13
4. 田中康平ら, 高安全リチウムイオン電池の軌道上充放電特性, 宇宙科学連合講演会. 2015.10.7
5. Kohei Tanaka, Omar S. Mendoza-Hernandez, Yoshitsugu Sone, Seisuke Fukuda, Masayuki Itagaki, TOWARD STATE ESTIMATION OF SATELLITE-BORNE LITHIUM-ION BATTERY BASED ON LOW FREQUENCY IMPEDANCE DATA, European Space Power Conference 2016, 10

○国内学会・研究会

1. 田中康平ら, MicroXSAR ミッションのためのオリビン型リチウムイオン電池の充放電サイクル評価, 宇宙・航行エレクトロニクス研究会, 2014.5.23
2. 田中康平ら, インピーダンス情報を利用した衛星搭載バッテリーの内部状態推定の検討, 宇宙科学連合講演会, 2014.11.13
3. 曾根理嗣, ○田中康平ら, 2A01「れいめい」衛星における宇宙環境下におけるリチウムイオンバッテリーの長期運用性, 第55回電池討論会 2014.11.20 (9名中2番目)
4. 田中康平ら, インピーダンス情報を利用したオリビン電池の宇宙機への搭載検討, 第34回宇宙エネルギーシンポジウム, 2015.3.6
5. 田中康平ら, 高安全リチウムイオン電池の衛星への搭載検討, 宇宙・航行エレクトロニクス研究会, 2015.5
6. 田中康平ら, 高安全リチウムイオン電池の軌道上充放電特性, 宇宙科学連合講演会. 2015.10.7
7. 田中康平ら, 宇宙機搭載リチウムイオン電池の内部状態推定に向けた検討, 第35回宇宙エネルギーシンポジウム, 2016.3.
8. 田中康平ら, 1M06 繰り返し充放電によるオリビン型リチウムイオン二次電池の交流インピーダンスの性能変化, 電気化学会第83回大会, 2016.3.29

○国際会議

1. Kohei Tanaka *et al*, "Toward state estimation of satellite-borne Lithium-ion battery based on impedance data using load current changing," 30th International Symposium on Space Technology and Science, Kobe, 2015-q-13, 2015.7
2. Kohei Tanaka *et al*, "The AC Impedance Changing of the Olivine-type Lithium-Ion Secondary Cells through Charge/Discharge Cycling," 67th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 21-26 August, 2016
3. Kohei Tanaka, Omar S. Mendoza-Hernandez, Yoshitsugu Sone, Seisuke Fukuda, Masayuki Itagaki, TOWARD STATE ESTIMATION OF SATELLITE-BORNE LITHIUM-ION BATTERY BASED ON LOW FREQUENCY IMPEDANCE DATA, European Space Power Conference 2016, 10

○その他 (特許)

田中, 福田, 曾根, 板垣, 二次電池の充電状態又は放電深度を推定する方法及びシステム, 特願 2015-129293, 2015年6月26日.



# 謝辞

本研究の過程において、終始懇切なるご指導とご鞭撻を賜り、本論文をまとめるに際して、親身なご助言と力強い励ましを頂いた、物理科学研究科・宇宙科学専攻の福田盛介先生に、心より感謝申し上げます。

また、本研究の着想から実験および議論において、ご指導およびご鞭撻を賜りました曾根理嗣先生および Omar Mendoza 博士に感謝申し上げます。

研究の過程の折々に数々のご助言とご指導を賜り、論文審査にも加わって頂いた、東京理科大学 板垣昌幸先生および関西大学 山縣雅紀先生に深謝申し上げます。

本研究における供試体を提供くださいましたソニーエナジー株式会社および株式会社アイ・エレクトロライトの皆さまに御礼申し上げます。

さらに、本研究を行うきっかけとなり、かつデータを提供くださいましたほどよし衛星プロジェクトの関係者各位に感謝申し上げます。

最後に、博士課程の生活を支えてくださいました福田研究室関係者の皆さまに感謝申し上げます。