2022年3月31日

報告書

実施期間 2021年10月~2022年3月

バッテリーリユースのグレーディング技術実証

直流法による高速グレーディング (劣化診断)技術検証

東洋システム株式会社

三菱自動車工業株式会社

概要

名称

直流法による高速グレーディング(劣化診断)技術実証

実施期間

2021年10月~2022年3月

開発/調査 代表者

東洋システム株式会社 研究開発本部

実施者

東洋システム株式会社

研究開発本部

三菱自動車工業株式会社

EV・パワートレイン先行開発部

サスティナビリティ推進部

実施内容

新品セル/モジュールのサンプルを用いて各種データ取得(容量測定/交流インピーダンス測定/入出力試験)し、残存容量を推定可能な初期特性モデル作成を実施した。

成果

作成した単セルモデルは、充電および放電のどちらにおいても新品セルの挙動を模擬 出来ていることが確認できた。市場劣化セルおよびサイクル劣化セルの内部抵抗増加率 についても残存容量率との相関が得られた。今後試供セル増加による相関のプロット数 増加、判定精度確認&向上が期待できる。

来年度は単セルモデルの知見をもとにモジュールモデルの作成検討や、中古モジュールとの内部抵抗増加率-容量維持率の相関の確認等を進めていく予定である。

21 年度研究開発 報告書

1. 緒言

東洋システムの「初期特性モデル比較法」による劣化診断方法の有効性を、車載用リチウムイオン二次 電池を用いて検証を行った。

対象のサンプルは三菱自動車工業株式会社様からご試供いただいた新品および市場回収品のリチウム イオン二次電池(以降LIBと記載)の単セルおよびモジュール(8直列)である。劣化診断方法の手順に従い データ取得およびモデル作成を実施した。

本研究の進め方としては、

第1段階(初年度): 単セルに対する有効性検証

第2段階(次年度): モジュールおよびパックに対する適用性の検証

となっており、初年度範囲としては単セルに対する有効性検証を優先した。

2. 東洋システム劣化診断方法の概要

「初期特性モデル比較法」の概要としては、あらかじめ新品セルの特性をモデル化して初期特性モデルを 構築する。実際の劣化診断は実測された対象LIB(劣化品)の実動作挙動からの電圧、電流および温度デ ータを取得し、その条件下において初期特性モデルの挙動をシミュレートする。実動作挙動とシミュレーショ ンの差異から内部抵抗の増加率を測定する。

容量維持率については、あらかじめ既知の劣化度のサンプルから内部抵抗増加率と容量維持率との相 関関係を求めておき、当該劣化品の内部抵抗増加率から容量維持率を推定する。

内部抵抗増加率の算出は対象LBの運用状態でのデータ取得が可能で有り、又数十秒程度の短期間で 済むため、特に専用の測定機器を必要とせず、運用中の形態のままで適用できる利便性がある。さらに容 量維持率も同時に推定可能なため応用範囲の広い劣化判定方法である。

LIB の劣化診断方法は以下の手順で行う。

Step1. <u>初期特性モデルの作成</u>

新品セルの初期特性モデルを SOC-OCV 特性、AC インピーダンス特性から構築する。

- Step2. <u>劣化セルの内部抵抗増加率の測定</u> 充電/放電試験における電圧変化と初期特性モデルによるシミュレート変化との比較から内部抵抗増 加率を算出する。
- Step3. <u>劣化セルの内部抵抗増加率と容量維持率の相関関係の抽出</u> 劣化した複数の LIB の容量測定と内部抵抗増加率の測定から両者の相関関係を求める。
- Step4. <u>評価対象劣化セルの内部抵抗増加率および容量維持率の評価</u> 評価対象 LIB の内部抵抗増加率を測定することで、Step3.での相関関係から容量維持率が推定され る。



3. 単セルでの劣化判定検証

以下、実際の手順に従って単セルでの評価結果を纏める。

3-1. 評価サンプル

評価した単セルは公称電圧 3.75V、公称容量 40Ahの角形セルである。 単セル受け入れ時の静特性(OCV, 交流抵抗)について下記に示す。 このうち新品セルを用いて各種データ取得および初期特性モデルの作成を行った。

・使用した測定器

デジタルマルチメータ:日置電機製 バッテリーハイテスタ BT3562



図−1 ご試供サンプル外観

る「 こ 武 供 リン ノ ル						
分類	セルNo.	印字No.	OCV(V)	1kHzの交流Imp(mΩ)		
ᅕᄄᄆ	A1	C5733	3.800	0.578		
利由 (SOU100%)	A2	C5734	3.798	0.571		
(301100%)	A3	C5735	3.799	0.582		
サイクリック化日	B1	B1 C5737 3.187	0.714			
	B2	C5738	3.188	0.697		
	B3	C5739	3.186	0.707		
サイクリック化口	C1	C5994	3.224	0.808		
	C2	C5995	3.226	0.808		
	C3	C5996	3.233	0.794		
	D1	P412-6	3.847	0.847		
11-药为16亩 (200700/)	D2	P412-7	3.845	0.812		
(3011/0%)	D3	P412-8	3.845	0.808		

表-1 ご試供サンプル



3-2. 容量測定

ご試供サンプル各セルに対して、容量確認試験を実施した。モデル作成用の充放電試験の他に、標準的な容量確認試験パターンも追加した。

・使用した評価設備

充放電評価装置 : 東洋システム製 TOSCAT-3200 (5V/150A)

分類	セルNo.	印字No.	1.0C充電 / 0.2C 放電(Ah)	0.2C充電 / 0.2C 放電(Ah)	1.0C充電 / 1.0C 放電(Ah)	
±⊂ □	A1	C5733	41.5 / 41.5	41.7 / 41.6	41.7 / 41.6	
秋亩 (℃山100%)	A2	C5734	41.5 / 41.5	41.7 / 41.7	41.7 / 41.7	
(300100%)	A3	C5735	41.4 / 41.4	41.6 / 41.5	41.6 / 41.5	
サノクリ少ルロ	B1	C5737	36.4 / 36.3	36.4 / 36.3	36.3 / 36.2	
	B2	C5738	36.6 / 36.5	36.5 / 36.5	36.5 / 36.4	
	B3	C5739	36.6 / 36.4	36.5 / 36.4	36.4 / 36.4	
	C1	C5994	32.6 / 32.4	32.6 / 32.5	32.5 / 32.4	
	C2	C5995	32.5 / 32.3	32.4 / 32.4	32.4 / 32.2	
(SOH80%)	C3	C5996	32.6 / 32.4	32.5 / 32.4	32.4 / 32.3	
十月少儿口	D1	P412-6	28.2 / 28.2	28.4 / 28.3	28.4 / 28.1	
11-初5-16市 (20日70%)	D2	P412-7	28.2 / 28.2	28.4 / 28.4	28.4 / 28.2	
(3011/0%)	D3	P412-8	28.3 / 28.3	28.5 / 28.5	28.5 / 28.3	

表-2 容量確認試験結果



3-3. OCV-SOCの関係

充放電容量の測定データからOCV-SOCの関係を求めた。

各SOC値に対して以下の式でOCV電圧と定義する。赤枠内はOCV電圧からSOC値を求める近似関数の 定義域を示す。





図-2 新品セル(A1)の充放電特性とOCV電圧

表-3 SOC-OCV関係						
SOC(%)	充電電圧(V)	放電電圧(V)	OCV電圧(V)			
0	2.976	2.750	2.863			
30	3.823	3.774	3.799			
40	3.874	3.828	3.851			
50	3.914	3.868	3.891			
70	4.014	3.969	3.991			
90	4.085	4.042	4.063			
100	4.100	4.097	4.098			



3-4. 交流インピーダンス測定

新品セルに対して下記装置にて交流インピーダンス測定を行った。SOC条件と温度条件を組み合わせて測定することにより、交流インピーダンス特性におけるSOC依存性と温度依存性を確認した。

・使用した評価設備

交流インピーダンス測定器 : Biologic社製 VMP-300 + パワーブースターHCV-3048



3-6. 内部抵抗増加率の定義

劣化したセルにステップ応答充電電流を印加した場合の典型的な電圧挙動を図-5に示す。データサン プリング間隔は1秒である。グラフの青線は劣化電池の充電電流パルスに対しての実測電圧挙動であり、 緑線は初期特性モデルに同じ電流を印加した場合の電圧変化をシミュレートしている。 両者の差電圧(ΔV₁)をシミュレート電圧(ΔV₀)で除した割合を内部抵抗増加率として定義する。

内部抵抗増加率の定義式: 内部抵抗増加率(%) = $\frac{\Delta V_1}{\Delta V_0} \times 100$



図−5 劣化セルでの充電波形取得例



3-7. 初期特性モデルの新品セルでの再現性確認

作製した初期特性モデルが新品セルの充放電特性を再現していることを確認するため、標準条件(SOC: 50%, 温度:25°C, 印加電流値:1C)での新品セルの実測の電圧波形(青線)と初期特性モデルによるシミュレート波形(緑線)を比較した。(図-6a:充電時, 図-6b:放電時)

電流パルス幅が60秒と長いにもかかわらず、初期特性モデルによるシミュレート波形は、実測電圧挙動 を電流印加時さらには電流オフ時においても精度よく再現していることがわかる。





表−4 新品セルに初期特性モデルを適用した内部抵抗増加率(%)【Cレート依存性】								
tril No.	冬川				Cレート			
	*11	0.1C	0.2C	0.3C	0.5C	1C	1.25C	1.5C
Δ1	充電	-1.61	-2.06	-0.43	0.99	0.64	-1.52	-1.52
A I	放電	-1.38	-2.97	0.09	-0.12	0.91	1.18	1.19
A 0	充電	-3.18	-2.86	-1.57	-1.04	-0.50	-2.88	-2.76
AZ	放電	-5.19	-3.69	-2.10	-1.35	-0.17	0.89	0.70
A.2	充電	-5.53	-2.38	-1.55	-1.45	-0.78	-1.77	-1.32
ΑJ	放電	0.05	-1.89	0.60	0.36	0.96	1.31	1.40

下記は、SOC 50%, 温度 25℃固定で印加電流範囲0.1C~1.5Cでの再現性結果である。

(1) 初期特性モデルによる新品セルでの再現性結果(電流依存性)

[※]赤枠内は誤差が約3%以内となる範囲、一部例外データあり(以下同様)





(2) 初期特性モデルによる新品セルでの再現性結果(温度依存性) 下記は、SOC50%,印加電流 1C固定で温度 5℃~45℃での再現性結果である。

te II Ma	冬川	温度				
	朱竹	5°C	15°C	25°C	35°C	45°C
۸1	1C充電	-38.20	4.08	0.64	-3.06	5.79
	1C放電	-34.82	4.87	0.91	-0.37	8.47
A 2	1C充電	-38.29	3.49	-0.50	-4.91	3.64
AZ	1C放電	-35.15	4.47	-0.17	-2.16	5.90
4.2	1C充電	-37.24	3.75	-0.78	-3.55	4.67
73	1C放電	-34.55	5.28	0.96	-0.73	7.86

表-5 新品セルに初期特性モデルを適用した内部抵抗増加率(%)【温度依存性】







(3) 初期特性モデルによる新品セルでの再現性結果(SOC依存性) 下記は、印加電流 1C, 温度 25°C固定でSOCを30%~90%での再現性結果である。

tr II Ma	欠卅	SOC				
	米什	30%	40%	50%	70%	90%
۸1	1C充電	1.52	-1.07	0.64	5.63	15.20
AI	1C放電	0.54	-0.96	0.91	4.00	17.01
A 0	1C充電	1.53	-1.61	-0.50	4.40	13.17
AZ	1C放電	-0.96	-2.16	-0.17	2.85	14.75
A 0	1C充電	1.79	-0.85	-0.78	5.44	14.76
AJ	1C放電	-0.05	-0.78	0.96	5.44	16.73

表-6 新品セルに初期特性モデルを適用した内部抵抗増加率(%)【SOC依存性】





(4) 初期特性モデルによる新品セルでの再現性結果の纏め

表-7 作	■製した初期特性	Eデルの適用	1可能範囲
-------	----------	--------	-------

モデル適用範囲	精度 3%水準	精度 5%水準
電流印加範囲	0.2C ~ 1.5C	0.1C ~ 1.5C
温度範囲	20°C ~ 38°C	15°C ∼ 40°C
SOC範囲	30% ~ 60%	30% ~ 70%

•電流依存性:

特徴的には充電状態あるいは放電状態に対しても初期特性モデルによる再現性はほぼ同等である。 印加電流(Cレート)依存性においては小電流領域でモデル精度が顕著に悪化する傾向がある。この理 由は明らかで、電流値が小さいとそれによる電圧変化量が小さいため、電圧測定の有効精度が低下するた めである。たとえば1mΩの内部抵抗に対して 1Aでは1mV、0.1Aでは0.1mVの変化量しか生じないため電 圧測定の分解能、精度に大きく依存することに起因する。本評価結果では0.25C以上での電流パルスを用 いれば3%以内での等価モデルが実現できているといえる。(表-4, 図-7)

•温度依存性:

温度 20℃~38℃の範囲で等価モデルとして適用可能と考えられる。より低温領域で誤差が急増することは特徴的である。これは初期特性モデルの基となるナイキストデータが低温側で急激に大きく変化することに起因している。低温側では1℃あたりの抵抗値変化量が大きくなる。いずれのLIB評価方法においてもLIBの温度測定をより正確に行うことが重要である。(表-5,図-8)

•SOC依存性:

SOC範囲 30%~60%程度が適用範囲といえる。70%以上の領域で誤差が増大する傾向にあり、初期特性 モデルとして改良すべき余地がある。(表-6,図-9)

初期特性モデルを運用するには、作成したモデルの適用可能範囲をあらかじめ評価しておき、その範囲 において劣化判定を実行するようにすべきである。適用可能範囲は許容する精度範囲によっても変わる。 また、モデルの構成、新品セルに対するデータ取得範囲を変更することによって精度向上は可能である ため、どのような構成のモデルとするか、またどの程度の精度を許容するかは劣化判定の対象や目的によ って選択することになる。



3-8. 内部抵抗増加率 vs 残存容量率の相関のモデルへの組み込み 新品(A群)および劣化品(B群, C群, D群)のすべてのセルから内部抵抗増加率と残存容量率を求め、相 関関係を図-10に示す。残存容量率の定義は以下の式による。





図-10 内部抵抗増加率-残存容量率の相関グラフ(1C基準)

上記、相関関係の近似式(図-10 実線)を予め初期特性モデルに組み込んでおくことで、内部抵抗増加率 が算出されると同時に残存容量率を推定することが可能となる。

図-10において特徴的なことは残存容量値の変化量(たとえば 100%→80%)に対して内部抵抗増加率は 35% 程度の変化量となっている。単純にいえば残存容量の検出感度に対して内部抵抗増加率の方が1.5 倍ほど感度が高い。精度バラツキについては逆に1/1.5程度に圧縮されるとも言い換えることができる。 劣化状態の検出方法としては内部抵抗増加率を測定する方が、高感度でかつ残存容量率推定の精度が 高いことが期待される。



3-9. 初期特性モデルによる劣化セルの劣化判定結果確認

このモデルを用いた際の個々の劣化セルの内部抵抗増加率および残存容量率の推定精度を確認するため、劣化セルの実測の電圧波形とモデルによる新品セルのシミュレート波形を比較した。

図-11~図-13に劣化セル(市場劣化およびサイクル劣化)の充電・放電実測データに対してモデルでシミュレートを行った結果を示す。このうち図-13を確認すると、モデルでシミュレートした新品セルの電圧波形 (緑)と実測の市場劣化セルの電圧波形(青)に抵抗増加由来と見られる差が確認され、その値から導出される残存容量率の結果も実際の数値に近いものが得られた。

ご試供サンプルの全セルに対して、SOC 50%, 25°C, 1C充放電の標準条件でシミュレーションを行った結果を表-11,表-12に示す。充放電装置で実際に測定した容量維持率と、今回作成したモデルで算出された容量維持率とで大きな差異は見られなかった。



(1) 初期特性モデルによるサイクル劣化品B1の劣化判定結果

図-11b サイクル劣化品 B1【標準条件:放電】

	本手法に	より算出	測定した	両結果の美公		
条件	抵抗増加率 (%)	残存容量率 (%)	残存容量率 (%)	(%)		
1C充電	18.16	86.7	07.2	0.6		
1C放電	17.90	86.9	07.3	0.4		

表-8 サイクル劣化品 B1 の残容量推定結果



図-11a サイクル劣化品 B1【標準条件:充電】



(2) 初期特性モデルによるサイクル劣化品C1の劣化判定結果

表-9 サイクル劣化品 C1 の残容量推定結果

	本手法に	より算出	測定した	両結果の差公
条件	抵抗増加率 (%)	<u>残存容量率</u> (%)	残存容量率 (%)	(%)
1C充電	35.79	78.2	70 1	0.1
1C放電	35.12	78.4	70.1	0.3

(3) 初期特性モデルによる市場劣化品D2の劣化判定結果





表-10 市場劣化品 D2 の残容量推定結果

	本手法に	より算出	測定した	市鉄田の美八
条件	抵抗増加率	残存容量率	残存容量率	画和未の左方 (%)
	(%)	(%)	(%)	
1C充電	78.01	68.5	60.0	0.2
1C放電	78.90	68.3	00.3	0.0

(4) 劣化判定結果の纏め

表-8~表-10 を充電/放電ごとに整理する。

表-11 モデルによる各種ご試供サンプルの劣化判定結果【SOC50%, 温度25°C, 1C充電】

		本手法に	より算出	測定した	一大公司の关バ
分類	セルNo.	抵抗増加率 (%)	残存容量率 (%)	残存容量率 (%)	両結果の差分 (%)
ᅕᄕᄆ	A1	0.64	99.6	100	0.4
利四 (SOU100%)	A2	-0.50	100	100	0.0
(300100%)	A3	-0.78	100	99.8	0.2
	B1	18.16	86.7	87.3	0.6
	B2	15.70	88.2	87.7	0.5
(30090%)	B3	16.24	87.9	87.5	0.4
	C1	35.79	78.2	78.1	0.1
	C2	34.83	78.5	78.9	0.4
(SUH80%)	C3	32.78	79.4	78.9	0.5
十月小川口	D1	85.45	67.4	68.0	0.6
114万为16亩 (20040%)	D2	78.01	68.5	68.3	0.2
(3011/0/0)	D3	77.27	68.6	68.5	0.1

表-12 モデルによる各種ご試供サンプルの劣化判定結果【SOC50%, 温度25°C, 1C放電】

分類	セルNo.	本手法により算出		測定した	市鉄田の美八
		抵抗増加率	残存容量率	残存容量率	「町町木の左方」
		(%)	(%)	(%)	(70)
新品 (SOH100%)	A1	0.91	99.4	100	0.6
	A2	-0.17	100	100	0.0
	A3	0.96	99.4	99.8	0.4
サイクル劣化品 (SOH90%)	B1	17.90	86.9	87.3	0.4
	B2	16.00	88.1	87.7	0.4
	B3	16.83	87.5	87.5	0.0
サイクル劣化品 (SOH80%)	C1	35.12	78.4	78.1	0.3
	C2	34.91	78.5	78.9	0.4
	C3	33.45	79.1	78.9	0.2
市場劣化品 (SOH70%)	D1	86.38	67.3	68.0	0.7
	D2	78.90	68.3	68.3	0.0
	D3	77.51	68.5	68.5	0.0



この結果は、図-10 内部抵抗増加率-残存容量率の相関グラフにおける検量線からの偏差を表している。 検量線に取り込んだデータを再確認していることになるので残存容量率推定結果の誤差は少ない。 今後は任意の劣化品に対して本手法による残存容量率の推定結果と実測した残存容量率とを比較する ことで「初期特性モデル比較法」の実証確認が出来るものと考える。

5. 結言

「初期特性モデル比較法」は LIB の組成等の詳細情報を必要とせず、新品セルさえ入手できれば 適用 可能な劣化判定技術である。現場での適用に際しても外部から測定可能な電圧、電流そして温度さえ取 得できればよく、運用状態のまま劣化判定することが可能である。必要とする測定データの取得条件として は、サンプリング周期 0.5~1 秒程度、電流印加時間としては 30 秒程度で十分である。特殊な仕様の装置を 必要としない点も簡便かつ実用的な LIB 劣化判定方法といえる。

本報告書においては単セル状態の LIB に対して初期特性モデルが新品セルの特性を精度良く模擬できていること、劣化セルに対しては内部抵抗増加率の測定値から残存容量率を精度良く推定できていることが示された。

初期特性モデルの精度、適用範囲などは必要とする環境条件にマッチするように新品セルのデータ取得 条件の変更やモデル構造の改良を行って進化させることが可能である。

次年度テーマとしてはモジュール/パックに対する適用性を検証していく予定である。

— 以上 -

