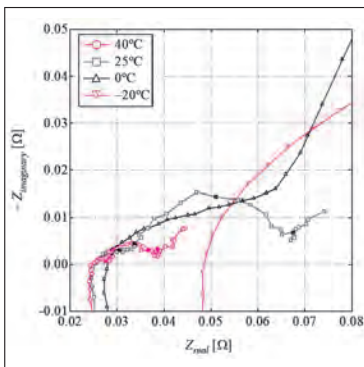


第3章 測定の方法とデータの見方

実測インピーダンスから 温度変化や劣化を読み解く

鵜野 将年 Masatoshi Uno



前章では交流インピーダンスの基礎について解説しました。本章では、実際のリチウム・イオン電池に対して温度を変化させた場合、充電状態(SOC: State of Charge)を変化させた場合、さらには充放電サイクルにより劣化が進行した場合のインピーダンス特性のデータを紹介し、特性変化の定性的傾向に焦点をあてて解説します。

リチウム・イオン電池のインピーダンス

● リチウム・イオン電池の簡易インピーダンス・モデル

リチウム・イオン電池のインピーダンス・モデルは、簡易的に図1に示す回路で表すことができます。正極と負極は、それぞれ電荷移動抵抗($R_{ct,p}$, $R_{ct,n}$)と電気2重層容量($C_{dl,p}$, $C_{dl,n}$)の並列回路で構成され、電解液は純抵抗 R_{sol} として記述できます。 V_{OCV} は開放電圧であり、インピーダンスの観点では無視することができます。

RC並列回路の交流インピーダンスは、ナイキスト・プロットの第1象限上(虚部が負の領域)で半円の軌跡として現れます。直列抵抗に相当する R_{sol} と、正極と負極の2つのRC並列回路を有する等価回路のインピーダンスは、理想的にはナイキスト・プロット上で2つの重なり合った半円として観察されます。左半円と実軸の切片が R_{sol} に相当し、各半円の直径が電荷移動抵抗($R_{ct,p}$, $R_{ct,n}$)、各半円の頂点における周波数から電気2重層容量($C_{dl,p}$, $C_{dl,n}$)を算出することができます。

● 温度や定数変化が読み取れるナイキスト・プロット

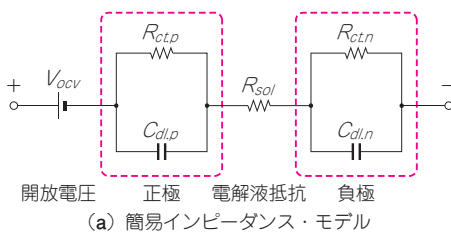
等価回路の各種定数はSOCや温度、さらには劣化具合によって大きく変化します。よって、定数変化はナイキスト・プロット上の軌跡の形状変化として観察されるため、視覚的に定数変化のようすを捉えるのに好都合です。

簡易インピーダンス・モデルにおける2つのRC並列回路の時定数の値が十分に離れている場合、2つの

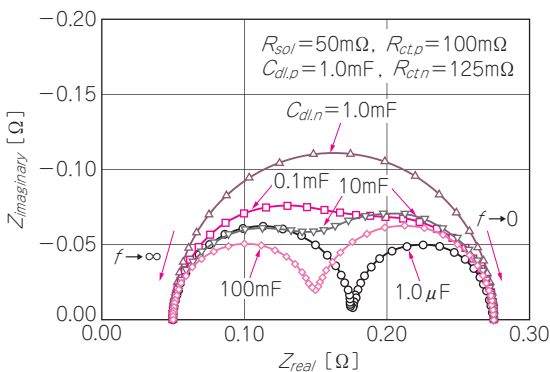
半円を分離することができます。しかし、時定数の値が近い場合、2つの半円が重なり合って分離が困難となり、1つの楕円として観察されることがよくあります。さらに、図1(a)に示した簡易インピーダンス・モデルは理想的な回路素子を用いたものであり、実際のリチウム・イオン電池のインピーダンスは電気回路素子では単純に表現できない非線形な要素を含みます。

実際のナイキスト・プロットではきれいな半円ではなく、押しつぶされたような楕円状の半円が確認される場合がほとんどです。さらに、電池反応を起こすための物質輸送反応が律速となる拡散過程を表すワールブルグ・インピーダンスも含まれます。

このように、実際の電池は非線形な要素を多分に含むため、インピーダンス・データの正確な解釈は容易ではありません。しかし、温度や劣化に伴って変化する



(a) 簡易インピーダンス・モデル



(b) ナイキスト・プロットの例

図1 リチウム・イオン電池の簡易インピーダンス・モデルと視覚化のためのナイキスト・プロット