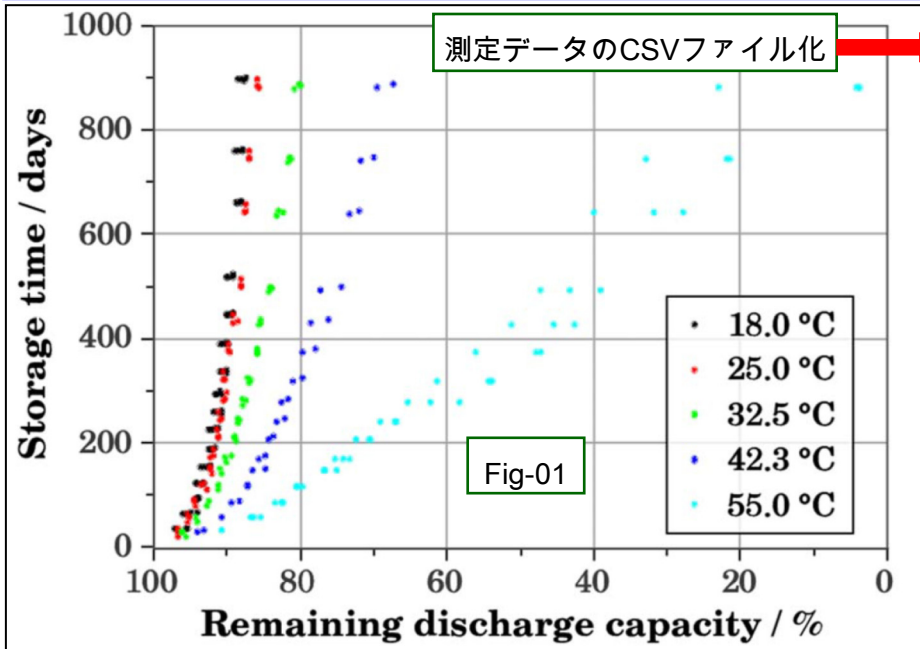


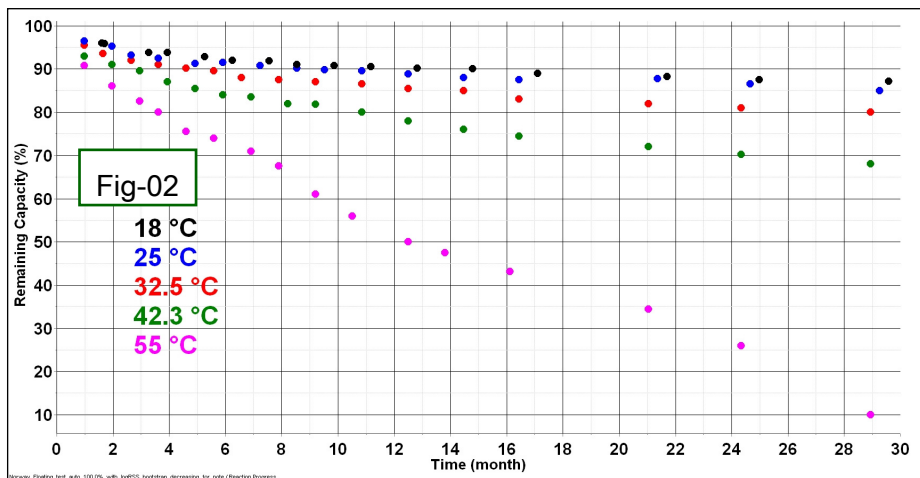
Technical Note テクニカルノート LIB-14/1 2018-11-22

Title: リチウムイオン電池_Floating保持データによる寿命予測(AIC_BIC法)



	18.0	25.0	32.5	42.3	55.0
1	96	96.5	95.5	93	90.8
2	95.9	95.2	93.5	91	86
3	93.8	93.2	92	89.5	82.5
4	93.8	92.5	91	87	80
5	92.8	91.2	90.2	85.5	75.5
6	92	91.5	89.5	84	74
7	91.8	90.8	88	83.5	71
8	91	90.2	87.5	82	67.5
9	90.8	89.8	87	81.8	61
10	90.5	89.5	86.5	80	56
11	90.2	88.8	85.5	78	50
12	90	88	85	76	47.5
13	89	87.5	83	74.5	43.2
14	88.2	87.8	82	72	34.5
15	87.5	86.5	81	70.2	26
16	87.2	85	80	68	10

Fig-02 : 12ヶ月試験データのCSVファイルをAKTS_Thermokineticsに読み込む



Fig_01の測定データはSOC80%によるFloating_Testによる容量維持率データです。Fig_01データを数値化したデータ数80点をThermokineticsに読み込んだ状態です。測定データは100%から0%に向かって減少するデータです。逆に0%から100%に増加する測定データでも算出される解析結果は同じです。

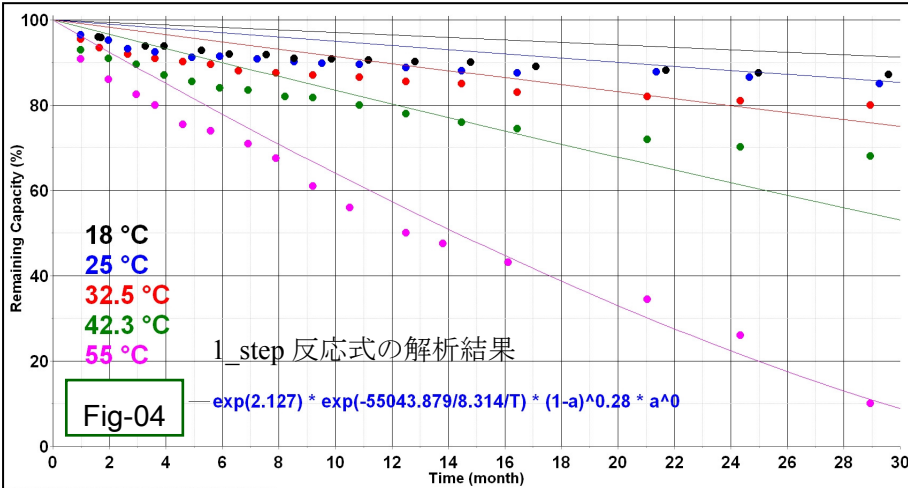
Fig_03 : AIC_BIC法の解析設定画面

容量維持率の減少がどのような反応モデルとなるか？の知見があればCustomを選択して反応式を定義します。一般には反応モデルは未知なので、通常の解析は自動解析を選択します。初期値（ここでは初期充電容量）が未測定であっても、今回の場合は初期充電容量を100%と定義できます。測定データでは55℃29ヵ月後の充電容量は10%であり、最終的には充電容量率は0%と定義しました。反応が1段階なのか2段階なのかは不明ですが、1段階(1step)を選択します。このように反応モデルの解析作業には恣意性が入る余地はありません。

Technical Note テクニカルノート LIB-14/2 2018-11-22

Title: リチウムイオン電池_Floating保持試験データによる寿命予測(AIC_BIC法)

Fig_04 : 保持試験SOC80% 容量維持率 18,25, 32.5, 42.3, 55°C



Fig_04は反応モデルが1 stepと設定した場合の反応モデルの解析例ですが、初期12ヶ月までの測定データと予測反応モデル曲線が一致してません。1 step の反応モデルはベストでないと思われます。では2 stepsを選択したらどうなるでしょう。Fig_05が2 stepsの反応も出るの解析例です。2 steps には2種類あり、一つはそれぞれの反応が影響しあうタイプ。他方はそれぞれの反応が独立しており、互いには影響しないタイプです。自動計算モードでは 2 steps の反応タイプを自動的に判別します。

Best model selection

Automatic (this process may take several minutes)

Custom

Initial value : y_init End value : y_end

y_init 100 y_end 0

Models

1 step More steps (available v...)

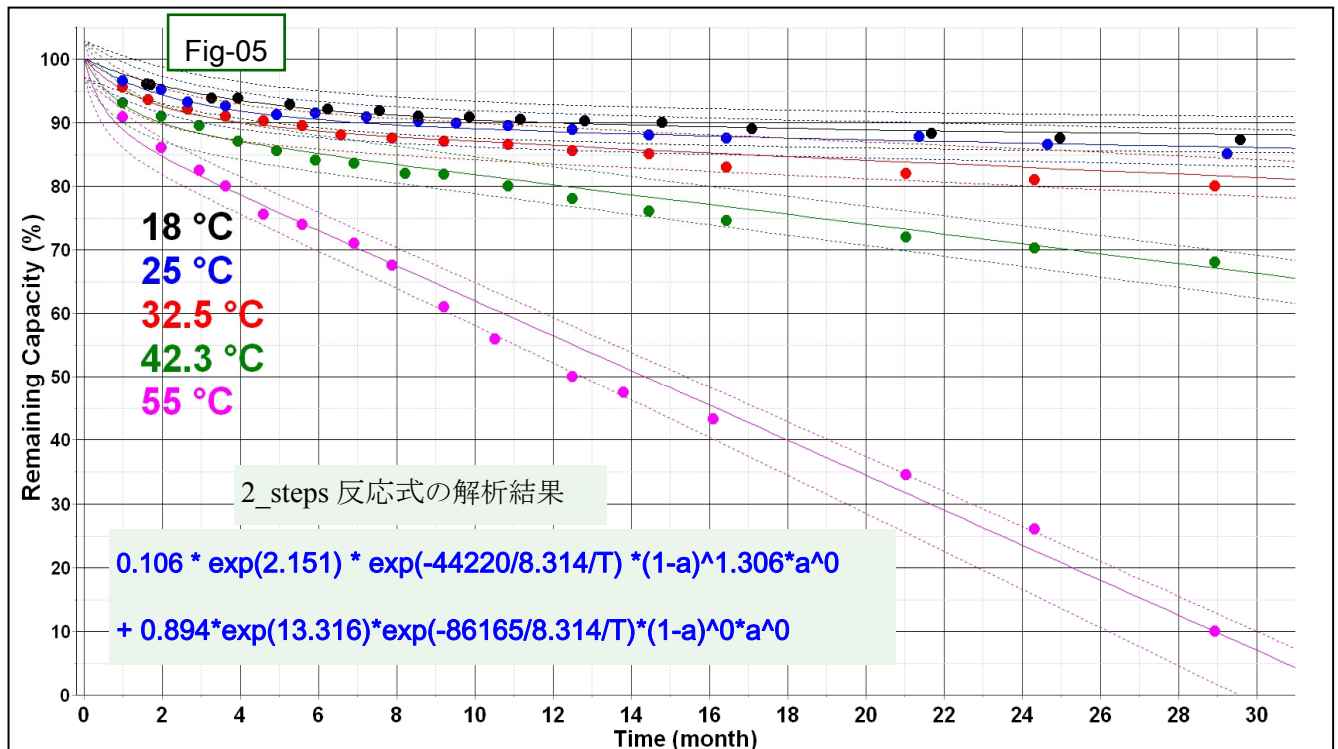
1 step + 2 steps

2 steps : A -> ... ; A -> ...

2 steps : A₁-> ... ; A₂-> ... with A = A₁ + A₂

Fig_05は2stepsで選択された反応モデルですが2つの独立した反応がA1反応が10.6%の充電率に関与し、反応次数が1.3次です。A2が89.4%充電率に関与し、反応は0次反応式です。

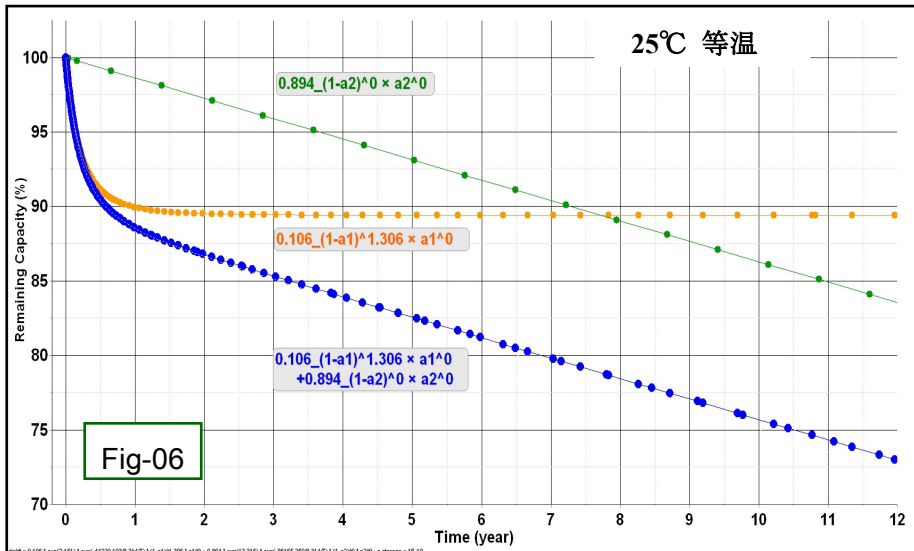
Fig_05 : 保持試験SOC80% 容量維持率 18,25, 32.5, 42.3, 55°C 点線は予測幅95%を示します。



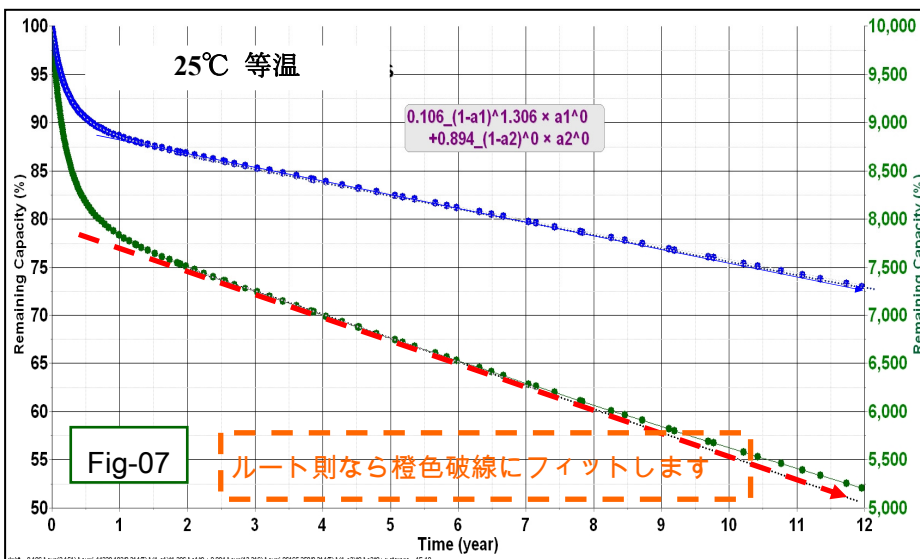
Technical Note テクニカルノート LIB-14/3 2018-11-22

Title: リチウムイオン電池_Floating保持試験データによる寿命予測(AIC_BIC法)

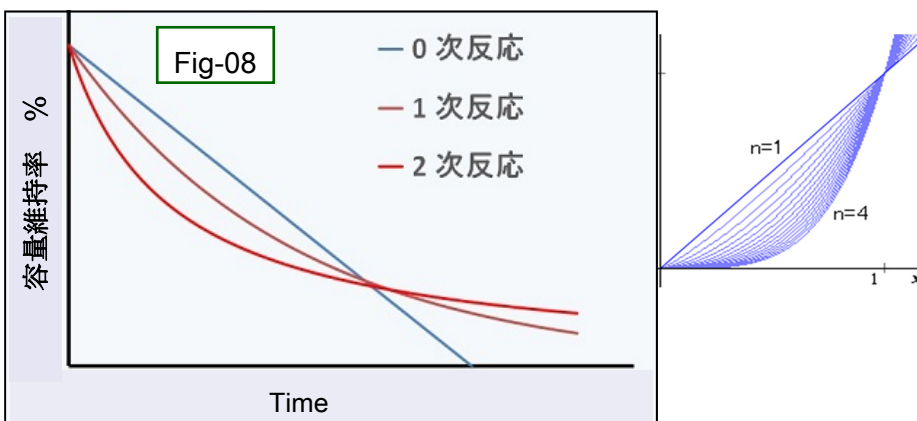
Fig_06 : 反応モデルは2つの反応式 (n次反応と0次反応を加算した反応)



Fig_06 : 保持試験の容量維持率曲線はルート則 (0.5乗則) になっているか?



Fig_08 : n次反応の反応進行曲線 (容量維持率の減少曲線)



S字タイプモデルによる自動解析結果は2つの反応式が同時並行して起きる反応と検索されました。一方の反応が $(1-\alpha)^{1.306} \times \alpha^0$ でありいわゆる n 次反応です。これを橙色曲線に表示します。n次反応は反応速度が反応初期が大きく、その後から反応速度が順次減少する反応です。

他方の反応が緑色曲線で反応式は $(1-\alpha)^0 \times \alpha^0$ で0次式です。0次反応曲線は直線的に変化する反応です。

この2つの反応は並行して進むのでそれぞれの反応曲線を加算したのが青色曲線です。2steps反応だからといって常に並行して反応が進むとは限りません。反応初期の急激な容量率の低下は橙色曲線の反応によるものです。

Fig_07は2つの反応式を加算した青色曲線が“ルート則”になるかを点検しています。青色曲線の容量変化率を2乗して緑色曲線に表示しました。もともと0次反応の青色曲線は2ヵ月後以降は直線的に減少する反応になっています。

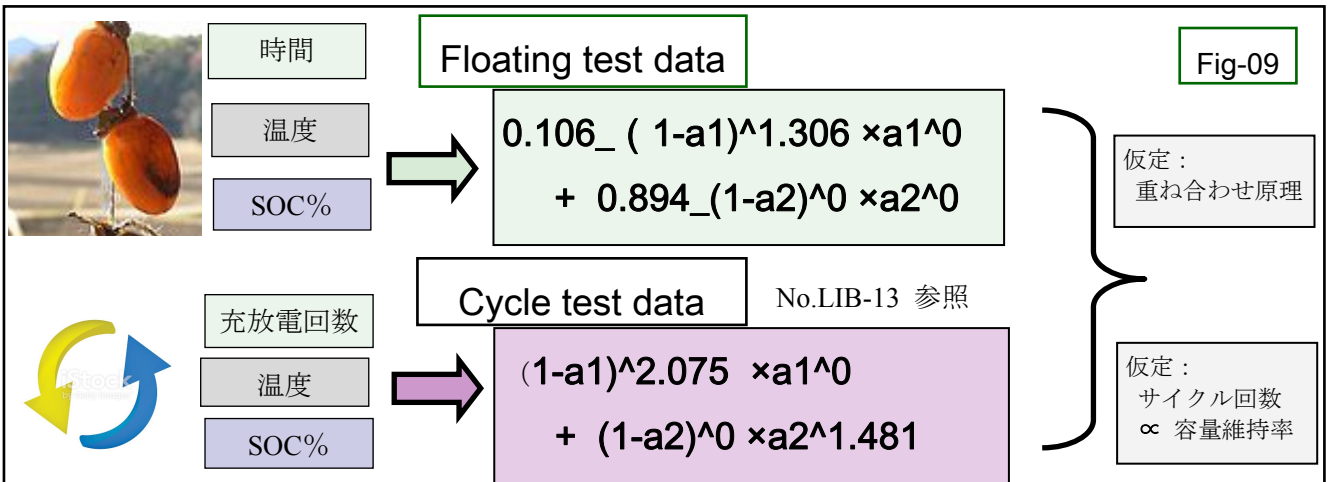
そのため青色曲線を2乗した緑色曲線は時間が経過すればするほど直線から外れてくることとなります。つまり完全なルート則にはなりません。ただし狭い範囲で容量変化率曲線をみればルート則になっているように見えます。

ルート則になっているかの判断には恣意性が入る余地があります。容量率曲線がルート (0.5乗) になるのか? というより反応式がどのようなになっているかを見るほうが反応機構を知る上でより有効な手段です。

Technical Note テクニカルノート LIB-14/4 2018-11-22

Title: リチウムイオン電池_Floating保持試験データによる寿命予測(AIC_BIC法)

Fig_09 : 保持試験データとサイクル試験データから得られた別個の反応モデルを使って予測する

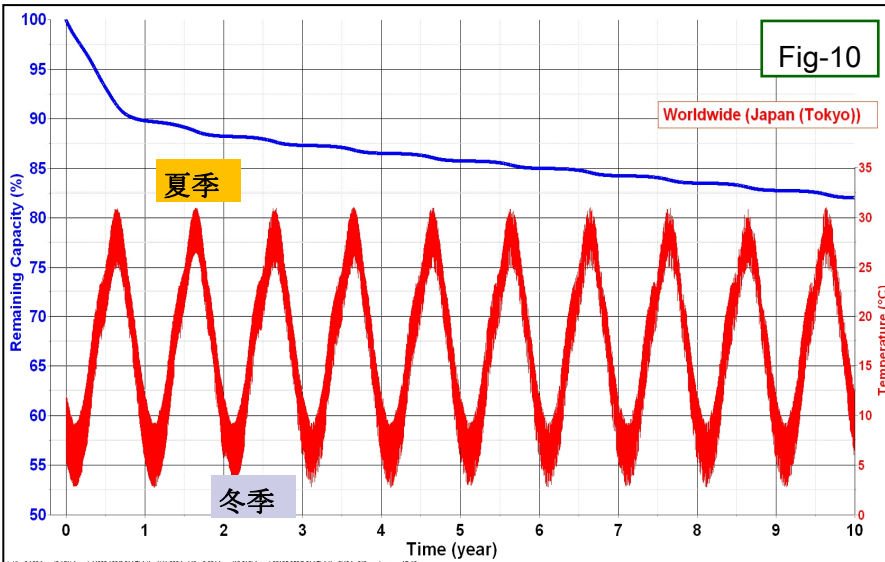


Parking time 日中駐車 Driving time 走行時間 Charging time 充電時間 Parking time 夜間駐車



テクニカルノートNo.13,14の試験データはいずれもリチウムイオン電池は加速試験条件であり、実際の使用環境とは異なります。ここでパーソナルユースのEV車使用条件が1日当たり下記の通りだとします。
 月曜日～金曜日 通勤(往復)の走行時間を2時間 充電時間1時間 駐車時間21時間
 土、日曜日 ドライブ4時間 充電時間2時間 駐車時間18時間
 7日間(168時間)で駐車時間141時間、走行時間18時間、充電時間9時間(急速充電と仮定)
 駐車時間の141時間がフロート試験に相当し、走行時間+充電時間=27時間は充放電サイクル試験に相当するとします。想定した条件は充放電サイクル試験のおおよそ1/6 すなわち2cycles/dayになります。

Fig_10 : 東京の気候条件で電池の容量維持率はどのようになるか?



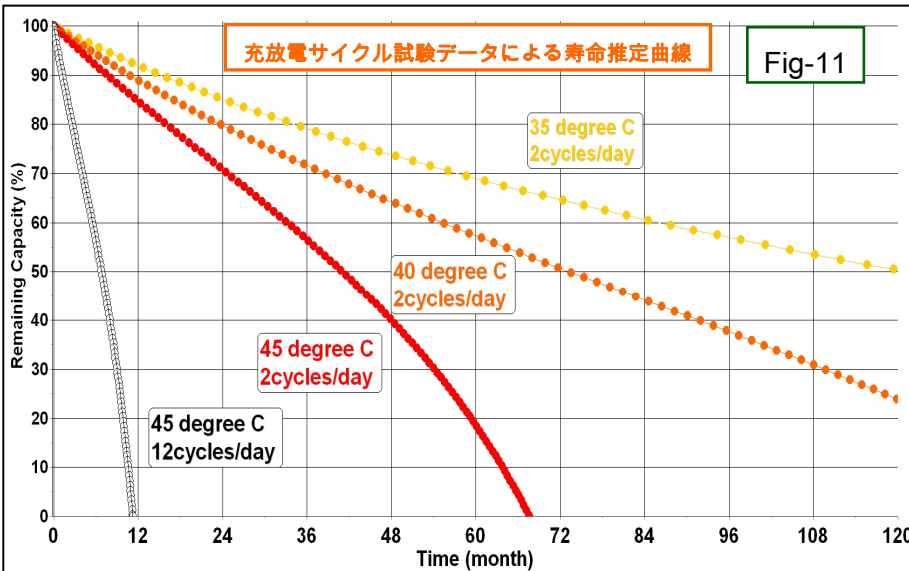
ここで寿命予測を単純化して走行時間、充放電時間についてもフロート試験のような劣化反応が継続していると仮定します。
 EV車搭載電池の環境温度として日本・東京の年間気候温度データを採用します。いわゆるカレンダー寿命に相当する寿命予測です。
 Fig_10が東京の気候条件で10年間の容量維持率の予測減少曲線です。Fig_10の容量率減少曲線に充放電サイクルの劣化(走行と充電)を足し合わせたものが実際のEV車の容量維持率の推定曲線(Fig-12)になります。

EV車を全く使わずに、SOC80%を維持した場合でも電池は劣化します。

Technical Note テクニカルノート LIB-14/5 2018-11-22

Title: リチウムイオン電池_Floating保持試験データによる寿命予測(AIC_BIC法)

Fig_11 : 電池温度の違いによるサイクル寿命予測

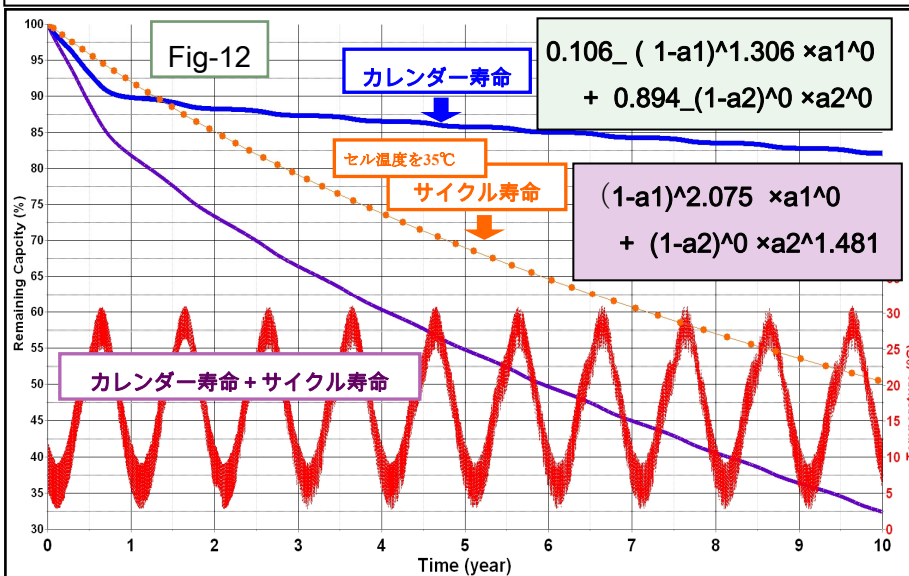


Fig_11の解析例はサイクル寿命が充電回数に依存すると仮定して、加速試験の12回/1日の充電回数を1/6の2回/1日とした場合の容量維持率の予測曲線です。

EV車は使わないときの電池モジュールの温度は気候温度とほぼ同じですが、充放電時の電池の温度は気候温度に電池の発熱による温度上昇分が加算されます。電池温度が35℃から45℃になると充放電サイクル寿命が58ヶ月から24ヶ月と大きな影響を受けています。

EVモジュールの高寿命化にはEVモジュールの冷却設計が重要であることがわかります。

Fig_14 : カレンダー寿命とサイクル寿命の重ね合せ容量維持率曲線



Fig_14は東京の気候条件でEV車を使用しないときの容量維持率曲線を推定した曲線です。EV車の駐車時間がカレンダー寿命(青色曲線)に相当します。

Fig_12のサイクル寿命に相当する橙色曲線は走行時間や充電回数による容量維持率の減少曲線を表示しています。カレンダー寿命とサイクル寿命を加えたものが実際の容量維持率曲線(紫色曲線)で現実的な使用条件による寿命となります。

サイクル寿命データはテクニカルノートNo.13から引用したものです。車載用EVモジュールは引用した充放電条件のようにSOC0~100%の深度まで充放電することはなく劣化しにくいSOC%条件なので実際の寿命はもっと長くなるでしょう。

このノートの目的はAIC_BIC法により反応モデル式を求め、この式により寿命推定する解析手順を説明したものです。



充放電サイクルの寿命推定では電池温度が上昇しているので実際の電池温度が重要です。当社は充放電プロセスの発熱測定用熱量計やラミネートセルの比熱測定システムの製造販売しています。

お手持ちの保持試験データや充放電サイクル試験データを使って、容量維持率曲線や劣化プロセスの反応モデル式、活性化エネルギーあるいは寿命予測をご希望の方は下記にお問い合わせください。

Fig_11の12サイクル/日の寿命予測曲線を充放電回数を変えて、2サイクル/日などの寿命予測曲線を予測する方法についてはテクニカルノートLIB_16を参照してください。