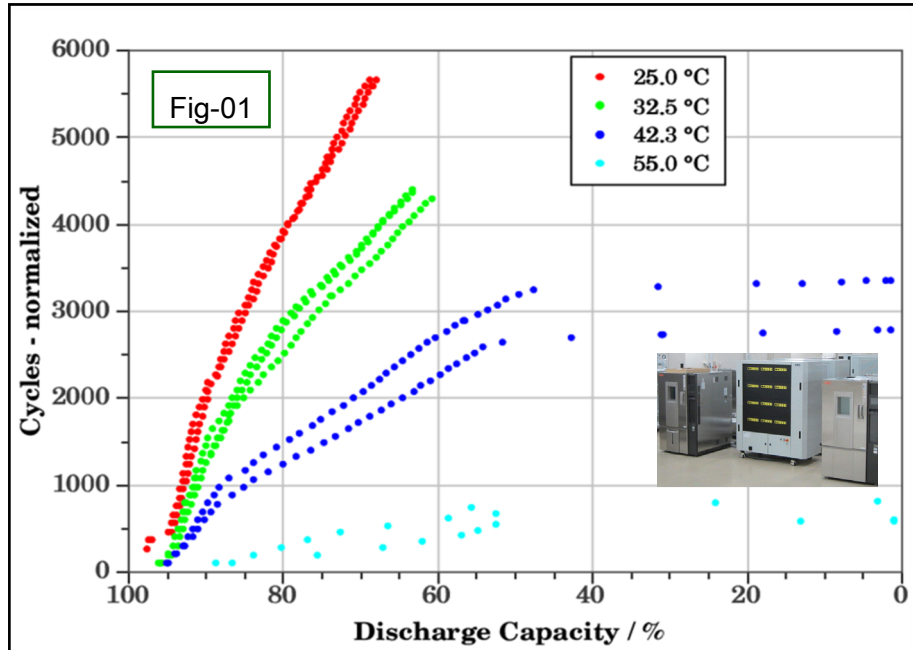


Technical Note テクニカルノート LIB-13/1 2018-10-15

Title: リチウムイオン電池_充放電サイクル試験データによる寿命予測

Fig_01 : 充放電電流1C(12cycles/day) 容量維持率 25, 32.5, 42.3, 55°C

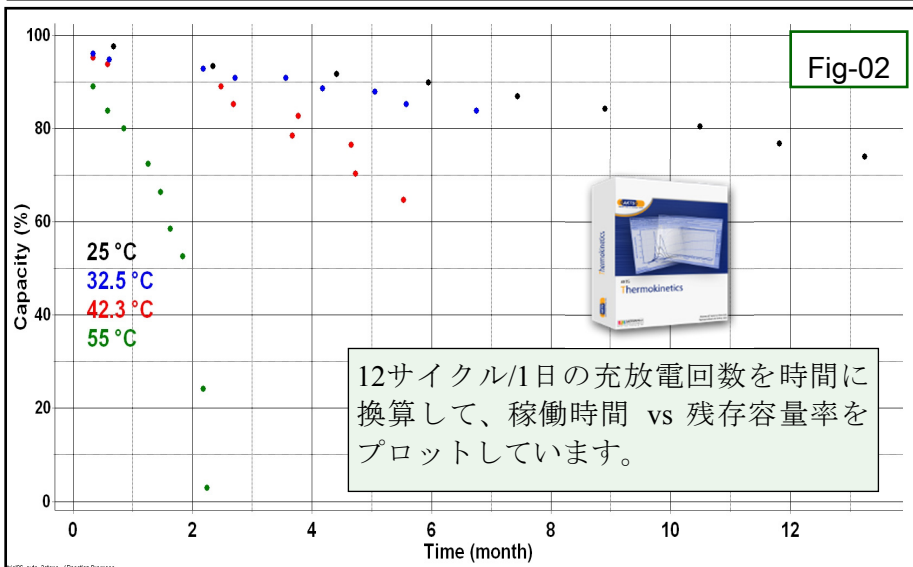


Fig_01は充放電サイクル試験データです。充放電サイクル数は25.0°Cデータでは5700回余りあります。加速温度条件は25.32.5,42.3,55.0°Cです。
LIBの形状 Pouch タイプ
正極: LiNiMnCoO2 (NMC)
負極: Hard carbon
LIBの容量: 17.5Ah
充放電レートは1.0Cですが電流値は17.0Aとしています。
充放電システムPEC_SBT0550
1.0Cの充放電は1日当り12サイクル数となります。
6000サイクルは時間スケールでは500日間に相当します。
SOC_100% 電圧4.1V
SOC_0% 電圧2.5V
として定義しています。
25.0°C セル2個
32.5°C セル3個
42.3°C セル2個
55.0°C セル2個
セルの違いから測定データ上に2本ないし3本の容量維持率曲線が表示されています。

なおこの測定データの詳細は以下の文献を参照ください。

Measurements of ageing and thermal conductivity in a secondary NMC-hard carbon Li-ion battery and the impact on internal temperature profiles
Frank Richtera, Preben J. S. Vieb, Signe Kjelstrup, Odne Stokke Burheimc,
Article in *Electrochimica Acta* · August 2017

Fig_02 : 充放電電流1C(12cycles/day) 容量維持率 25, 32.5, 42.3, 55°C



Fig_02はFig_01の試験データから1/10程度に間引いて38点のデータを読み取り表示させたものです。
すべての測定データを取り込んだ方が、解析精度が向上します。測定データ点数は最低30点以上あり、適正に測定データが分布していれば寿命推定計算が可能です。
なお放電回数を1/(12×30)で月単位の時間軸として表示しています。

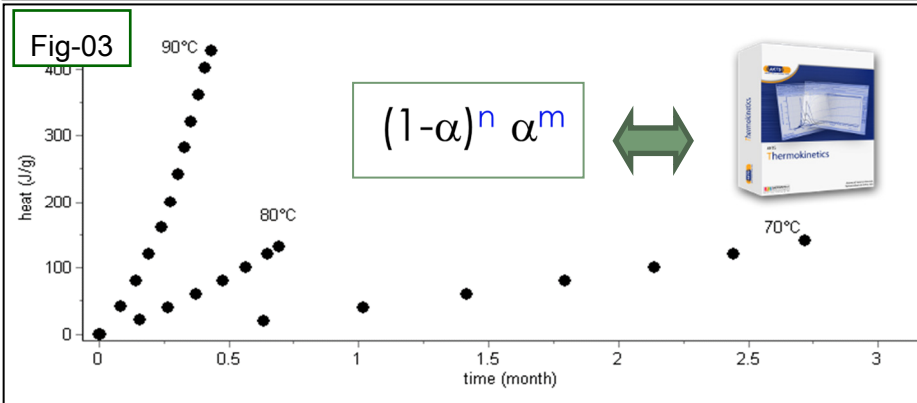
テクニカルノートLIB_12は負極がチタン系のセルについてのフロートテストデータによる解析例、
テクニカルノートLIB_14はNMC系のセルについてのフロートテストデータによる解析例を紹介しています

PalMetrics 株式会社パルメトリクス
〒357-0038 埼玉県飯能市仲町12-9 YKS飯能駅前ビル
電話 042-978-8655 FAX 042-978-8664

Technical Note テクニカルノート LIB-13/2 2018-10-15

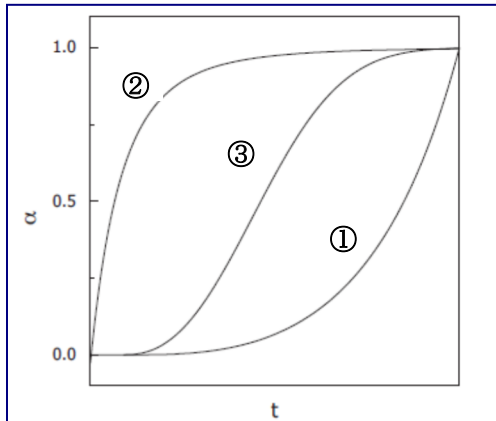
Title: リチウムイオン電池_充放電サイクル試験データによる寿命予測

Fig_03 : 加速試験から得られる測定データによる反応速度論解析



加速試験で得られた実験データを反応速度論解析Thermokineticsソフトウェアを使って反応式を求めます。反応式を仮定するのではなく実験データから反応式を求めます。

測定データは熱測定データのみならず、濃度変化や機械強度、あるいはリチウムイオン電池の容量維持率の変化曲線など、劣化を示す数10個の測定データからなる曲線で解析可能です。



What is the S shaped model? とは

Review ; ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data の Fig. 1 より引用

時間に対する反応プロファイルの特性は ①②③のタイプがある。

- ① accelerating, (加速型) 反応速度が時間とともに増加する反応
- ② decelerating, (減速型) 反応速度が時間とともに減少する反応
- ③ sigmoidal models (S字形のモデル) ①と②の特性を持つ反応

この加速型と減速型の特長を併せ持つS字状の反応をAKTS社ではS字状モデルとして $(1-\alpha)^n \alpha^m$ で表現します。

$$\frac{d\alpha}{dt} = A_1 \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{R} \cdot \frac{1}{T}\right) (1-\alpha)^n \alpha^m$$

Arrhenius
S-shaped-model approach

S-shaped model:

$$(1-\alpha)^n \alpha^m$$

S字状モデルは指数部のn,mの数字が変わることによりFig_04にあるようなさまざまな反応モデルを表現することができます。

着せ替え人形のようにn,mの数字を着せ替えて、反応モデルと実験データのフィッティング度合いをRSS (残差平方和) および変動パラメータの大小を含めたAIC_BICの指標を使って妥当性のある反応モデルを捜し当てます。

反応モデルの探索は膨大な計算が必要ですが、高性能PCの計算能力は“力ずく”で反応モデルを探索してくれます。

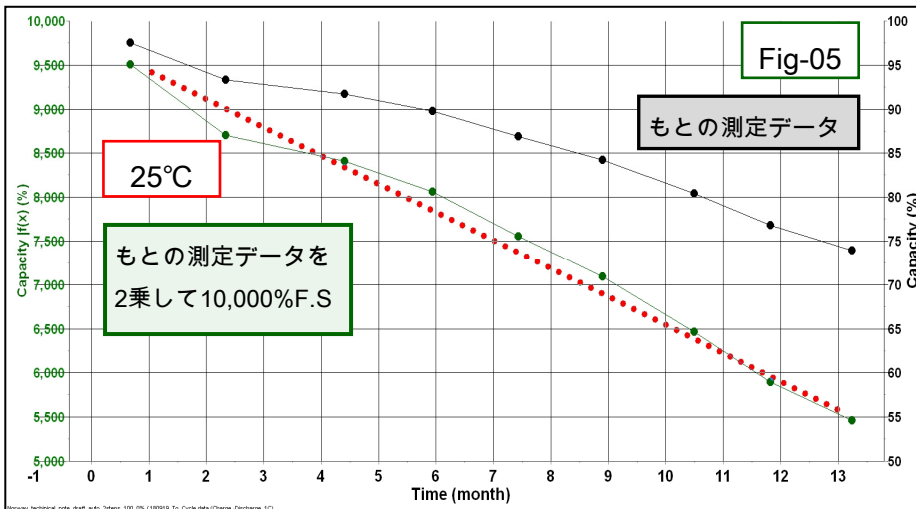
Fig-04	Reaction models f(alpha)
PT: Prout-Tompkins	$(1-\alpha)\alpha$
Fn: nth order	$(1-\alpha)^n$
F1: first order	$(1-\alpha)$
F2: second order	$(1-\alpha)^2$
F3: third order	$(1-\alpha)^3$
P1: power law	α^0
P2: power law	$2 \alpha^{(1/2)}$
P3: power law	$3 \alpha^{(2/3)}$
P4: power law	$4 \alpha^{(3/4)}$
Pn: power law	$n \alpha^{(1-1/n)}$
An: Avrami-Erofeev	$n (1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{(1-1/n)}$
A2: Avrami-Erofeev	$2 (1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{(1/2)}$
A3: Avrami-Erofeev	$3 (1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{(2/3)}$
Rn: n contracting	$n (1-\alpha)^{(1-1/n)}$
R2: contracting cylinder	$2 (1-\alpha)^{(1/2)}$
R3: contracting sphere	$3 (1-\alpha)^{(2/3)}$
D2: 2-dimensional diffusion	$[-\ln(1-\alpha)]^{1-1}$
D3: 3-dimensional diffusion	$1.5 [1-(1-\alpha)^{(1/3)]^{-1} (1-\alpha)^{(2/3)}$



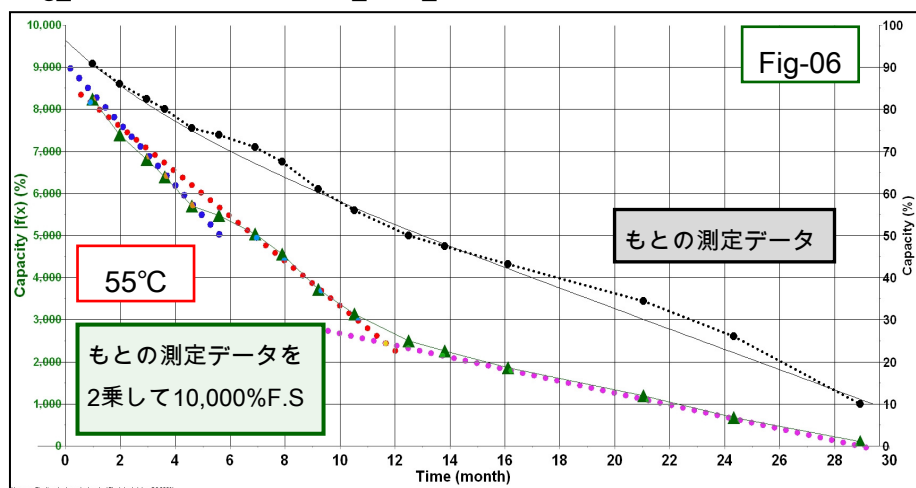
Technical Note テクニカルノート LIB-13/3 2018-10-15

Title: リチウムイオン電池_充放電サイクル試験データによる寿命予測

Fig_04: サイクル試験 25°C_13ヶ月間4,800サイクルの容量維持率の変化



Fig_04: 保持試験 SOC80%_55°C_30ヶ月間の容量維持率の変化



2つのS shaped モデルを組合わせて反応モデルを探索する

$$\frac{d\alpha}{dt} = A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right)(1-\alpha)^{n_1}\alpha^{m_1} + A_2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right)(1-\alpha)^{n_2}\alpha^{m_2}$$

A1 n1 1,2,3,4~ m1 1,2,3,4~

A2 n2 1,2,3,4~ m2 1,2,3,4~

n,mは整数と少数を含む

PCはn1,m1,n2,m2を次々数値をはめ込んで、設定された反応式と測定データのRSS残差平均和を算出します。こうした計算を何100通り計算して、RSSが小さくなる反応モデルの順位付けをします。

反応式は2段階反応を選択しても計算結果で1段階反応となる場合もあります。

A1,A2の前指数因子とE1,E2の活性化エネルギーも同時に計算されます。

計算結果はRSSが小さく、Akaike Bayesian weight 値の大きなものが妥当な反応モデルと言えます。赤池情報量規準の統計理論 (AIC_BIC法) を理解する必要は必ずしもありません。

むしろSBモデルで選ばれた反応式の基本特性を理解しておくことが必要です。

次ページにソフトウェアの解析操作の流れを図示します。

経験則によれば容量維持率曲線がルート則($y=x^2$)になると云われています。

Fig_05はFig_02の25°Cのデータを縦軸のみを2乗した緑色曲線(10,000%F.S)です。維持率

8100%は維持率 $\sqrt{8100}=90\%$ 維持率4900%は維持率70%、維持率2500%は50%に相当します。

緑色曲線の時間軸を $X^{0.5}$ と表記すべきですが代わりに Y^2 とし、緑色曲線が直線となればルート則と推定できるようにした表示例です。

赤破線のように定規を恣意的に当て込めれば緑色曲線が直線と云えそうです。しかし初期曲線はルート則から外れています。この直線関係が容量維持率55% 13ヶ月以降も同じ傾向になるかどうかは不明です。

Fig_03と同じNMC系リチウムイオン電池で保持試験(フロート試験)で30ヶ月55°C_SOC80%の条件による測定データをFig_04に示します。Fig_03と同様に容量維持率を2乗したのが緑色曲線です。0~10ヶ月の区間で赤色破線の直線関係、12~30ヶ月でピンク色破線の直線関係、あるいは0~4ヶ月の青色破線の直線関係を加えるとルート則が3種類あるように見えます。

このようにリチウムイオン電池の劣化反応が複数の反応プロセスから成立するとすれば、1つのルート則だけで寿命予測すると予測精度に問題が生じます。複数の反応式による反応モデルが設定できれば寿命予測精度の向上します。AKTSはこの考え方に沿ってS_shapedモデルが2連で構成される反応式を採用しこの反応モデルを特定する手法としてAIC(赤池情報量規準)とBIC(ベイズ情報量規準)を取り入れました。

Technical Note テクニカルノート LIB-13/4 2018-10-15

Title: リチウムイオン電池_充放電サイクル試験データによる寿命予測

寿命推定計算の8ステップ

加速条件で劣化反応の計測する。
充放電サイクル試験やフロート試験

① AKTSソフトウェアに濃度データを入力

② 劣化反応プロセスのサーチ スタート
自動計算を選択する。約10数分間計算実行

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1(1-\alpha)^{n_1} \alpha^{m_1} + k_2(1-\alpha)^{n_2} \alpha^{m_2}$$

③ 反応モデルのサーチを実行し、RSS と w を算出

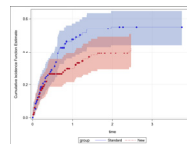
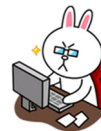
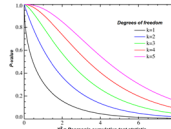
④ RSS と w 値により反応モデルをランク付け_判定

⑤ ブートストラップ法による 95%予測幅計算

⑥ 選択された反応式の次数や順位付けの妥当性を吟味
想定された反応式と測定データの関連性の検討

⑦ 5年,10年先の容量維持率を予測する (表示する)

⑧ バリデーシオンデータによる寿命予測精度の検証



Fig_07はFig_01の試験データから38箇所のデータを読み取り、CSVファイル経由でTKソフトウェアに読み込んだものです。サイクル数は5700回余り温度条件25.32.5,42.3,55.0°Cの試験データです。

充放電試験データであれば充放電サイクル回数を時間に変換したデータにします。

TKソフトのAIC_BIC法では充放電サイクルの試験データを解析する場合、SBモデルの自動解析モードの2stepsの反応を選択します。

反応式が1stepまたは2stepsの判断はAIC_BICの計算プロセスのwAICとwBICで順位付けされます。

Fig_07は計算結果wAIC(%)とwBIC(%)の高いスコアが推定される反応モデル式です。

ここでは検索された #53, #54 が劣化反応式です。

いずれも2段階の反応モデルが選択され、いずれの反応式も非常に似ています。なおこの反応はA1はA→B A2はA,B→CとA2はA1の反応に律則される反応です。

2 stepsにはこれとは別にA1とA2の反応が独立であり、A=A1+A2の関係でそれぞれの反応率が単純に加算できる反応式も自動選択されます。

順位ランク第1位の反応式では
A1: E1 54.90kJ/mol

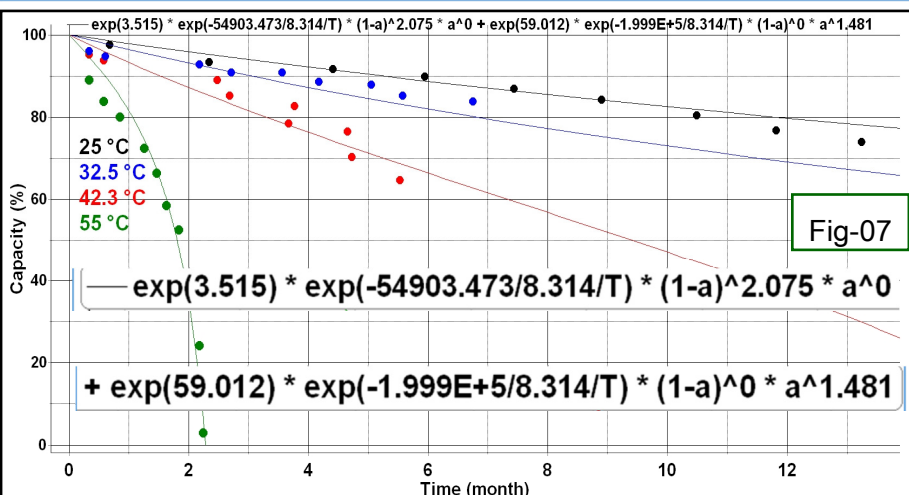
反応次数 $(1-\alpha)^{2.075} \times \alpha^0$
A1項の反応次数は2次式

A2 : E2 199.9kJ/mol

反応次数 $(1-\alpha)^0 \times \alpha^{1.481}$
A2項の反応は0次反応にべき乗数(自触媒反応)が加わる式になっています。

Fig_03 : 赤破線枠はSBモデルから選択されたベスト1,2位の反応式

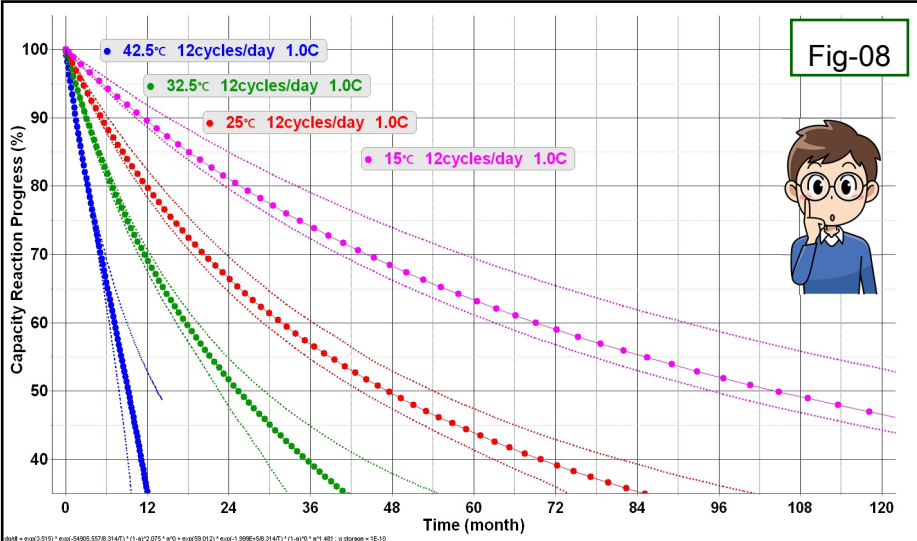
#	wAIC (%)	wBIC (%)	Nb param	Nb points	Rss	E1 (J/mol)	ln(A1%) (-)	n1 (-)	m1 (-)	E2 (J/mol)	ln(A2%) (-)	n2 (-)	m2 (-)
53	63.209	63.209	6	36	384.093	54903.473	3.515	2.075	0*	1.999E+5	59.012	0*	1.481
54	36.791	36.791	6	36	395.817	60836.787	5.796	2.085	0*	1.585E+5	43.941	0*	1.657
56	4.139E-7	2.307E-5	3	36	1393.689	89087.806	16.396	-0.902	0*	-	-	-	-
55	3.62E-7	4.799E-6	4	36	1302.225	83584.465	14.583	-0.909	0.125	-	-	-	-
57	1.14E-10	6.37E-9	3	36	2197.173	84272.204	15.405	0*	0.279	-	-	-	-
58	6.94E-11	1.77E-8	2	36	2424.175	94177.032	18.534	0*	0*	-	-	-	-



Technical Note テクニカルノート LIB-13/5 2018-10-15

Title: リチウムイオン電池_充放電サイクル試験データによる寿命予測

Fig_08 : 充放電サイクル試験データによる容量維持率の予測 (予測幅_95%)



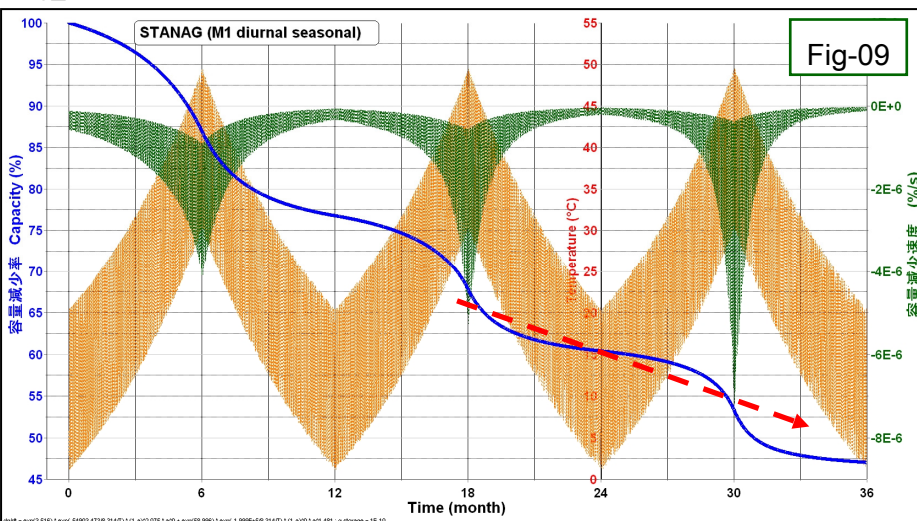
Fig_08で得られた反応モデルを使って10年先の残存容量率を15,25,32.5,42.5°Cの温度環境における寿命推定です。予測値には必ず誤差がありますがブートストラップ法により予測帯95%を算出します。25°C_13.2ヶ月_5,800回時点で74%の容量維持率は84ヶ月後に45±5%まで減少すると予測されます。

Fig_09は STANAG規格の加速試験条件 (0~20°C)~(30~50°C) 1 cycle/day_1年周期) でLIBの充放電サイクル試験をした場合の容量率低下の予測例です。劣化速度(%/s)は温度は夏季を想定した50°Cになると最大になります。

注目すべきことは充放電サイクル数(稼動年月)が増加して容量維持率が低くなると却って劣化速度が増加しています。

6ヶ月後 4×10^{-6} %/s
 18ヵ月後 5×10^{-6} %/s
 30ヶ月後 7×10^{-6} %/s
 劣化速度が増加しています。

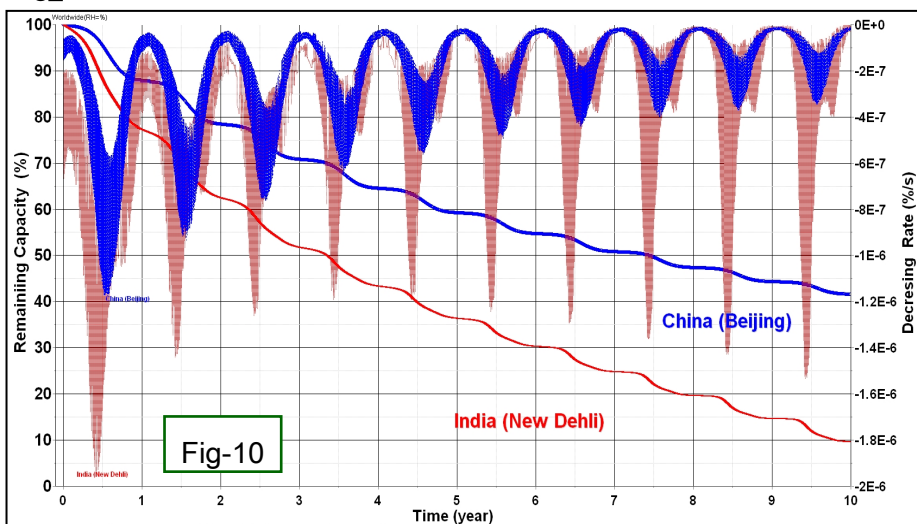
Fig_09 : STANAG規格の温度サイクルによる容量維持率の予測



Fig_10は電池を中国・北京とインド・ニューデリーで使用されたときの容量維持率曲線と減少速度の比較したものです。両都市の気候温度は大きく異なるのでニューデリーでは北京よりも劣化が速くなることは容易に想像できます。

Fig_09の例と同じことが高温のニューデリーの劣化曲線で起きています。ニューデリーの曲線は4年後から劣化速度が反転し増加するのに対し、北京の曲線は劣化速度が一様に減少しています。その理由は次ページで温度が高い条件は電池にとって“弱り目に祟り目”です。

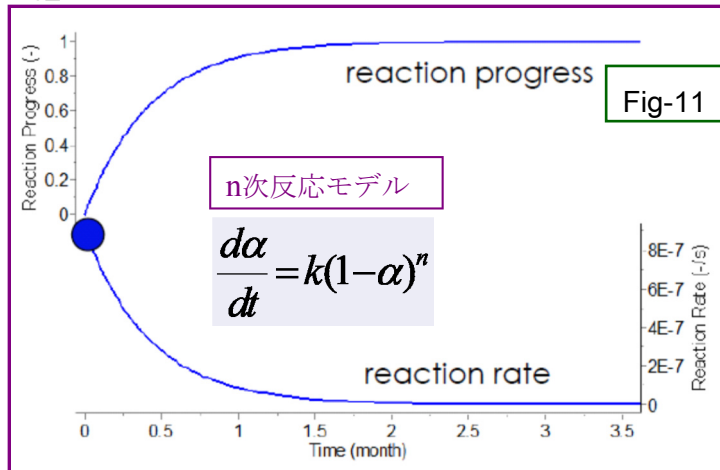
Fig_10 : 40~60°Cにおける充放電サイクルの容量維持率の予測



Technical Note テクニカルノート LIB-13/6 2018-10-15

Title: リチウムイオン電池_充放電サイクル試験データによる寿命予測

Fig_11 : n次反応モデルの典型的な反応曲線 α^m $m=0$ の場合



S字状の反応曲線とはFig_11のように①時間とともに反応速度が減少する反応です。

n次反応 ($n>1$ あるいは $n<1$) が代表例です。

Fig_12のように②時間とともに反応速度が増加する反応は自触媒反応モデルです。

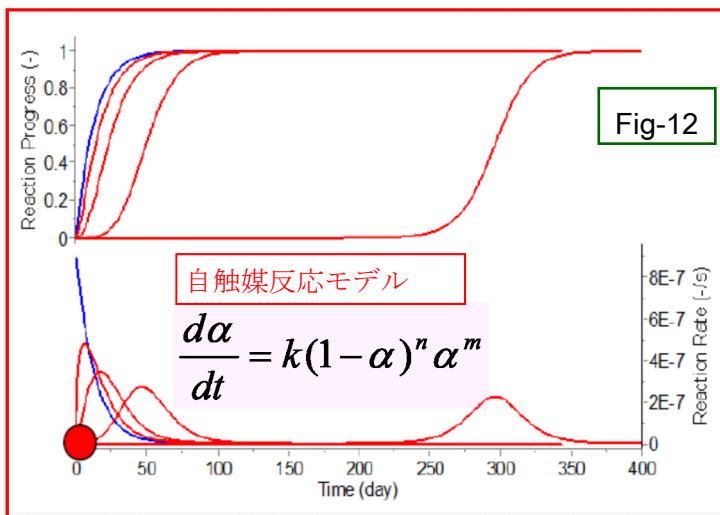
反応速度が最大となるまでの時間を誘導時間と呼びます。

自触媒反応は等温条件の温度が上昇すると誘導時間が短くなることで容易に判別ができます。

保管されている化学物質がある日突然に熱暴走、あるいは爆発炎上する事故の原因として自触媒反応があります。

ある化学物質がある程度劣化し、なんらかの物質が生成されそれが触媒のような働きをするプロセスが考えられます。

Fig_12 : 自触媒反応の典型的な反応曲線 α^m $m = \text{自然数}$ の場合



Fig_13の反応式のA2項の反応式は0次反応に加えて $\alpha^{1.481}$ があります。

この1.481のようにm項が0でない場合、自触媒反応的な挙動を示します。

$$(1-\alpha)^0 \times \alpha^{1.481}$$

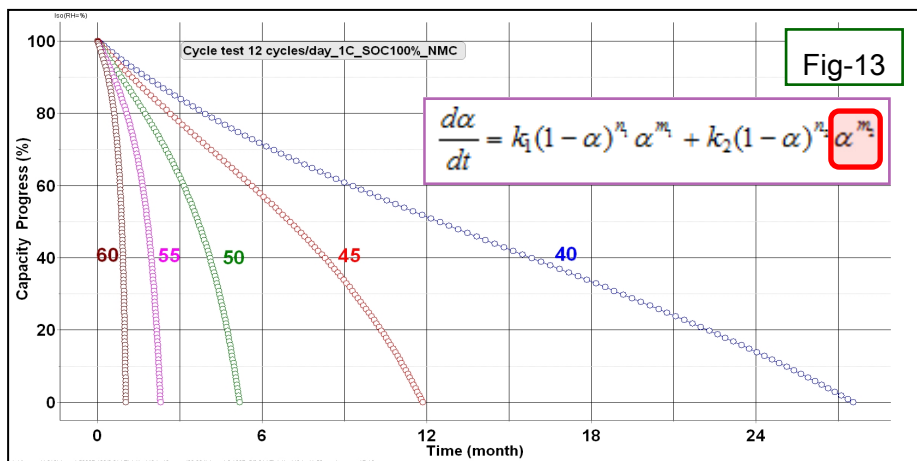
自触媒的な反応は環境温度、とくに温度上昇とともに反応進行が急激に早くなります。

Fig_13はリチウムイオン電池の温度が40,45,50,55,60℃と5℃づつ温度上昇した場合の容量維持率曲線を予測したものです。

わずかな温度の違いで曲線が大きく変化しています。自触媒反応に見られるように反応後期になると容量維持率の減少速度が増大します。

充放電サイクルでは電池温度が環境温度よりも温度上昇しているため寿命予測する場合に注意が必要です。

Fig_13 : 40~60℃における充放電サイクルの容量維持率の予測



テクニカルノートLIB_14はサイクル試験データから得られた反応式Aとフロート試験データから得られた反応式Bを使って、実際の使用環境に寿命予測を試みています。