

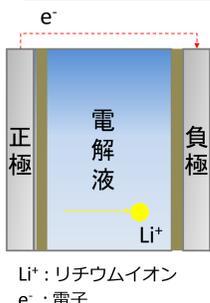
P213 インピーダンスを利用した宇宙機搭載二次電池の内部状態推定



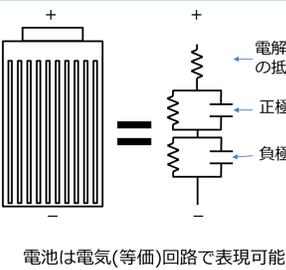
田中康平(総研大),板垣昌幸(東理大),曾根理嗣,福田盛介(JAXA)

1990年に実用化されて以来、リチウムイオン電池は広い分野で使われてきた。リチウムイオン電池はエネルギー密度が高いため、それまで宇宙機に搭載してきた電池より、軽くても浅い放電深度で運用することが可能となり、結果として運用の長期化が比較的容易に望めるようになってきた。バッテリーの充放電を繰り返すと性能は変化するため、安全と思われる運用を繰り返していたとしても過充電、過放電や短絡を生じる可能性がある。過充電や過放電、電池外部での短絡に対してはハードウェアにて対策を施していることが多いが、電池内部での短絡は対策することができない。つまり、リチウムが析出することで生じる内部短絡につながる情報抽出が運用の長期化に向けて非常に重要となる。一般に、リチウム析出は低温で高レート充放電を繰り返すことや過充電することによって生じると言われている。そのため、高温低レートで運用し続けられれば内部短絡のリスクは減らすことが可能だが、温度を上げると電池の寿命は各段に短くなる。したがって、衛星長期運用のためには、電池は適切な範囲でなるべく低温で運用する方が望ましいが、内部短絡のリスクが伴うために運用条件の見極めは重要である。特に、微小重力環境では析出後のリチウムの成長が早いとも言われており、その兆候を早く見つけて対処することは重要である。このような背景から、バッテリーの内部状態を診断し、特にリチウム析出の兆候を見つけて対処することは、宇宙分野では非常に重要な課題であると考えられる。そこで、我々は衛星に搭載しているバッテリーの内部状態を明らかにする手段として、インピーダンスに着目した。インピーダンスとは、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。民生分野においては1kHzと言った高周波サンプリングによって電圧や電流をモニターすることでインピーダンス算出に成功しているが、宇宙機は1Hz以下のサンプリングが中心であるため、同様の手法を取ることは難しく、今回は低周波のインピーダンスを算出し、電池の内部状態診断に向けた基礎検討を行った。今回は安全な電池として広く注目されているオリビン型リチウムイオン電池を対象として試験を実施し、そのインピーダンスを算出した結果について報告する。

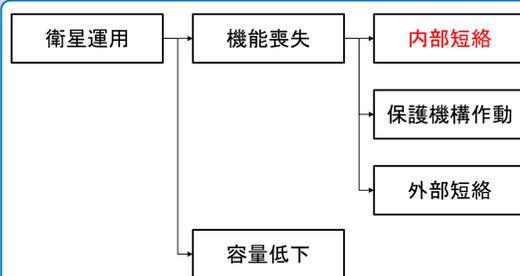
背景 | 電池の劣化モード



二次電池は主に電極(正極と負極)および電解液から構成され、化学反応によって充放電している。特に、リチウムイオン電池では正負極間をリチウムイオンが移動することによって充放電を行っている。この際に、リチウムイオンの移動のしやすさや、正負極からのイオンの挿入/脱離のしやすさなど電池内部で生じる抵抗を総称して内部抵抗¹と言う。電池の劣化には、容量低下の他にこの内部抵抗による性能変化もある。

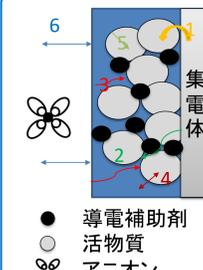


化学反応によって充放電するリチウムイオン電池は、模擬的に抵抗とコンデンサなどを利用した電気回路によって、化学的な状態を現すことができる。この回路を等価回路と呼び、主な構成要素である「電解液、正負極」は簡易的に「抵抗、抵抗-コンデンサの並列回路」で現せる。これらの値から劣化具合を議論することが可能となる。



宇宙機運用において、容量の低下を避けることはできない。そこで、容量低下については事前に運用計画から低下量を見積もり、浅い放電深度で運用することで対処している。しかし様々な生じてしまう機能喪失²については、ハードウェアによって対処し、避けることは難しい。つまり、宇宙機運用で避けなければならないのは搭載電池の機能喪失である。

外部短絡と保護機構作動については外部からの工夫によって対処できるが、内部短絡については対処するすべがない。そこで、機能喪失による突発的な運用終了を防ぐためには、宇宙機搭載電池の内部短絡予兆を検知し、対処する手段が必要となる。

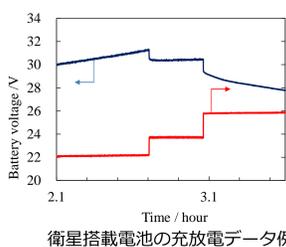


内部抵抗には主に以下の6つの要素がある。

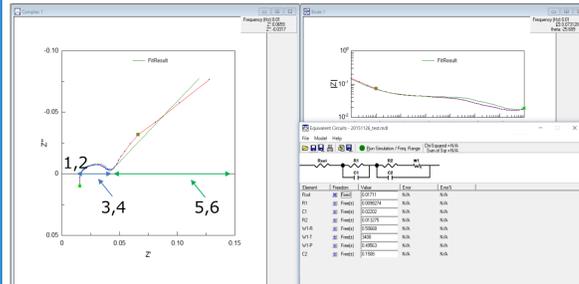
- [1kHz以上]集電体/電極間(1)や電極内(2)の電子移動
 - [1kHzから1Hz程度]電極中(3)や活物質/電解質間(4)でのリチウムイオンなどの移動
 - [1Hz以下]活物質中(5)や電解質中(6)のリチウムイオンの拡散や移動
- 各値は異なる周波数で電圧(電流)を掃引した際の電圧(電流)の応答から算出される抵抗成分や容量成分として求められる。これをインピーダンス*と呼び、各値は等価回路の値として反映される。

*インピーダンスとは、周波数毎の電圧と電流の比で表される成分のことであり、この値が分かると電池の電気化学的な状態を非破壊に推定することが可能となる。

目的 | 宇宙機搭載電池の内部状態診断



宇宙機でモニタしている項目を利用して、搭載電池のインピーダンスを算出し、その内部状態を診断することを目的とする。特に、内部短絡の兆候を見出しことにより、その対処が可能なのか、もしくは運用終了すべきなのかの判断指標を作ることを目指す。



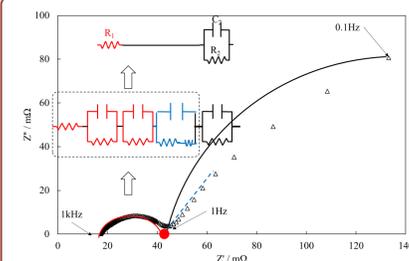
(左) ナイキストプロット(インピーダンス値の軌跡)
(右) 等価回路とその値の算出

電池のインピーダンスは専用装置を利用することによって計測可能であり、内部状態の変化はインピーダンスの変化として現れる。つまり、インピーダンスを把握することで、電池の内部状態を把握することができ、等価回路を当てることで各要素の劣化具合が把握できる。また、インピーダンスによって電池の充放電特性も変化するため、充放電特性から工夫することで解析的にインピーダンスの算出も可能となる。

手段 | 負荷変動からの算出



流れる電流(負荷)が変わるとき、電池の電圧と放電電流は交流情報を含んで変化する。つまり、負荷変動時の電圧と電流をモニタしていると、解析的にインピーダンスを算出³することが可能となる。この情報を比較していくことで、電池の内部状態診断を試みる。

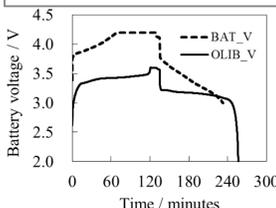


計測されたインピーダンスの高周波部分を抵抗と近似して、充放電特性からインピーダンスを算出する

宇宙機は定期的には日陰側で負荷を変動する。そのため、インピーダンスを算出する機会が定期的であり、この変化を追うことで内部状態診断を試みる。ただし、専用装置のように高周波でデータ取得できないため、一般的な取得頻度である1Hz以下の低周波情報から、等価回路の一部の値を算出し、一部の情報から電池全体の内部状態を推定する必要がある。電極表面へとリチウムが析出すれば、活物質中や電解質中のリチウムイオンの移動にも影響が生じるために、低周波インピーダンスの変化にも現れると考えられる。

研究実施内容

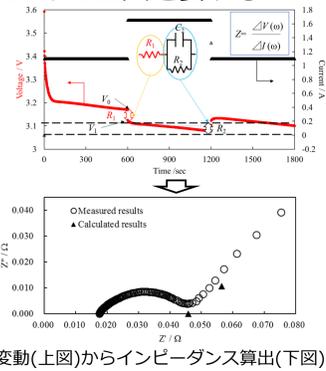
電池状態診断に向けたサイクル試験



(図) 従来の電池(BAT)とオリビン電池(OLIB)の同一レートにおける充放電電圧特性の比較

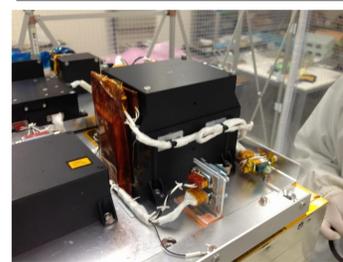
高安全なオリビン電池を対象とし、かかる負荷(温度やレート)に応じたインピーダンス変化傾向を確認している。充放電特性は従来品と大きく異なり、充放電末期以外における電圧変動が小さく、従来のように放電末期電圧からの劣化状態の管理は難しい。特に宇宙機では電圧分解能、サンプリング頻度共に良くなく、搭載のために工夫を要する。

そこで、宇宙機でも実装できるように1 Hz以下の低周波インピーダンスに着目して内部状態診断を試みた。電圧と電流を1 Hzでモニタし、負荷を変動した際のデータから100 mHz以下のインピーダンスを算出して、オリビン電池の内部状態を診断、状態管理する手法を検討している(右図)。1 Hz以上のインピーダンスは抵抗として近似しているため、計測値との間に誤差はあるものの、内部状態を診断する上では十分な精度で値が求められている。今後は特に、内部短絡につながるリチウム析出状態を意図的に作り出し、検知し、対処することが可能かどうか検討を進める。



負荷変動(上図)からインピーダンス算出(下図)

高安全電池の軌道上実証



技術実証モジュール外観

東大(中須賀研)と慶應大(白坂研:当時在籍)、理科大(木村研)で、宇宙実績のない電池を宇宙で実証するための技術実証モジュールを開発した。難燃性と言われるイオン液体電池(提供: 関西大(石川研・山縣研), アイ・エレクトロライト

合同会社)とオリビン電池を、ほどよし衛星3号機に搭載し、世界で初めて軌道上で動作実証した。両電池は打ち上げから1年半経った今なお、過酷な環境下でも正常に充放電していることが確認できている。今後は取得している充放電データから両電池のインピーダンスを算出し、内部状態を診断していく。

参考文献:

- 1.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
- 2.Vetterら; Aging mechanism in lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 147 (2005) 269-281
- 3.田中康平ら; 2F01 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