

## 9. プラグインハイブリッド車（PHEV）のバッテリー劣化が環境性能に及ぼす影響

— 劣化モデルに基づいたリチウムイオンバッテリー試験法の考え方 —

環境研究領域 ※河合 英直 新国 哲也

### 1. 背景

自動車駆動エネルギーとして積極的に電力を活用していくことは、低炭素社会の実現の為の一つの有力な手法である。最近、国内外の自動車メーカー各社からも、外部電力により充電、走行可能なプラグインハイブリッド車(PHEV)や電気自動車が発売され、本格的な電気駆動車両の普及が予想以上に速い速度で進行している。電力で走行する車両の場合、その多くは電気エネルギーを車両に蓄える装置としてバッテリーが必要となる。携帯電話を長期間使用していると、バッテリー満充電後に使用できる時間が減少することなどから、多くの人々が使用期間に従いバッテリーが劣化することを経験的に感じている。外部から供給される電気エネルギーにより走行する車両では、携帯電話等の場合と比較してバッテリー使用条件はより厳しい条件となると共に、バッテリーの劣化が車両の燃費、排出ガス性能、電費、電力航続距離等の性能に直接影響する。例えばPHEVのバッテリーが劣化し、そのバッテリー能力(容量、出力など)が低下した場合、電力によりなされていた走行仕事分が減少し、その分搭載エンジンから排出される有害排出ガスの増大、燃費悪化等の影響が出る。電気自動車のバッテリーが劣化した場合は、航続距離の減少や出力の低下を招き、ユーザーが電気自動車運転中に予期せぬ走行不能状態をもたらしたり、運転中の不測の事態の原因となることも考えられ、安全確保の為にも正しくバッテリー劣化の影響をユーザーに伝え、理解して貰うことが重要である。昨年度、国土交通省主催で開催された「プラグインハイブリッド車排出ガス・燃費測定方法策定検討会」においても、バッテリー劣化影響の大きさと重要性から、今後も引き続きその劣化影響の調査、検討が必要とされている。

バッテリー劣化の車両性能への影響を評価する為には、定められた状態に劣化したバッテリーを用いて試験を行う必要がある。現在、電気駆動車両用のバッテリーに対する劣化の影響を評価するために公式に定められた試験方法、試験条件はなく、早急にこの試験法等を検討すると共に、長期間車両を使用した場合と同等のバッテリー劣化条件をできるだけ短時間で再現できる加速劣化試験方法の開発が望まれている。従来の内燃機関自動車に対しては耐久要件として、乗用車で8万km走行後相当条件での排出ガス試験を実施している。実際の車両で8万km耐久走行を行うには、長い時間と大きな費用がかかるため、実際には、数ヶ月程度の短い試験期間で、8万km走行時と同等条件となる加速試験パターンを用いて試験に臨んでいる。バッテリー劣化の影響も同様の8万km走行相当条件で試験を行うならば、バッテリー充電にも時間がかかるため、より長い試験期間が必要となり、所定の劣化条件を再現するために必要な試験期間は非現実的なほどに長くなってしまう。

本研究は、リチウムイオンバッテリーの劣化メカニズムについて考察を行い、そのメカニズムに基づいて比較的短時間で、車両を長期間使用した場合と同等の状態へとバッテリーを劣化できる加速試験条件を定め、バッテリー劣化影響を試験法に反映することを目的とする。

### 2. 今までのバッテリーとリチウムイオンバッテリーの違い

リチウムイオンバッテリーは、従来の二次電池と原理が異なる新型の電池である。従来型の電池、例えば金属亜鉛を負極に用いる電池を考えると、充電時には、溶液中の亜鉛イオンは金属亜鉛となりメッキされ、放

電時には金属亜鉛は溶液中に亜鉛イオンとして溶解する。充放電を繰り返すと、亜鉛が析出するときに樹枝状結晶が析出したり、粉末化したりして正極と短絡したり、負極から脱落したりするなどして、寿命が短くなる。それに対して、リチウムイオンバッテリーは、正負極とも充放電においてその構造は変化せず、Li-ion が挿入離脱できる材料を用いているため、従来バッテリーで劣化の主要な原因となっていた電極のサルフェーション等による性能低下が起りにくく、長寿命のサイクル特性を有する。ただし、結晶格子はイオンの挿入離脱に際して膨張収縮する。図1にリチウムイオンバッテリーの充放電反応の模式図を示す。リチウムイオンバッテリーの材料構造として、Li-ion という有限の大きさのイオンが挿入離脱するため、イオンの収まるべきサイト（位置）と拡散可能なチャネル（経路）が必要である、この条件を満たす材質がリチウムイオンバッテリーの正極材料として使用される<sup>(1)</sup>。

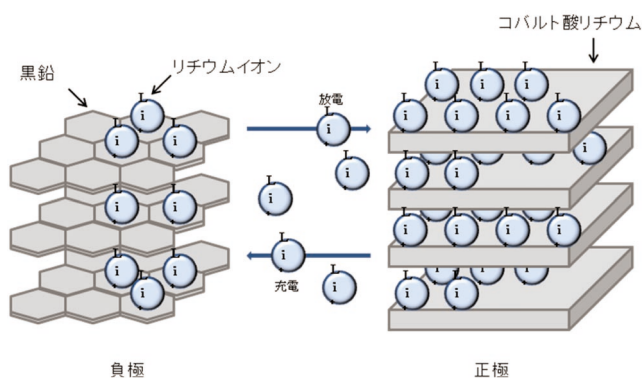


図1 リチウムイオンバッテリーの充放電反応の模式図<sup>(2)</sup>

### 3. バッテリー制御回路の影響

リチウムイオンバッテリーは、その安全性についても、従来のバッテリーとは異なる特性を示す。従来の水溶液を電解質として用いた電池では、電池の充電状態にばらつきが生じたとしても、満充電付近で、例えば水の電気分解などの副反応が生じて、単電池容量を自動的に均一に保っていた。リチウムイオン電池においては、このような作用は働かず、電池の設計や管理が不適切であると、充電効率の低下、劣化促進、電池温度の上昇などにより信頼性、安全性の問題が生じる。一般に、リチウムイオンバッテリーを正しく安全に使用する為には、単電池(セル)単体で使用されることはなく、セルに制御回路を付帯させた状態で使用される。この制御回路による充放電制御も電池劣化に大きく影響する<sup>(1)</sup>。

さらに、リチウムイオン電池を電気自動車等に搭載する場合、多数の単電池(セル)を直列接続して組電池を構成する。個々のセルの充放電特性のばらつきや電池内発熱、冷却ばらつきなどによるセル温度ばらつき、個々のセルの容量ばらつきとSOCばらつきなどの非一様性に起因して信頼性、安全性の問題が生じる<sup>(3)</sup>。組電池の状態を表す言葉の定義が明確ではないが、個々では、数個程度のセルと制御装置を一体化した状態のバッテリーをモジュール、モジュールを必要個数組み合わせ、そのまま車両に搭載してすぐに使える状態のものをパックとする。

リチウムイオンバッテリーを搭載した車両の信頼性、安全性を確保する為には、電池セル単体での材料や構造を考慮するのみならず、車両搭載状態での電池構成、電池管理回路や冷却手法、制御装置を含むバッテリーシステム全体で考慮する必要があるとともに、電池劣化に対してもバッテリーシステム制御回路の影響を考慮する必要がある。

### 4. 劣化メカニズムに関する考察

従来バッテリー（鉛蓄電池、アルカリ蓄電池）の劣化は、バッテリー構成材料の化学的性質の変化がその支配的要因であった。例えば、鉛蓄電池の場合は、電極表面に硫酸塩結晶が付着し電極表面が覆われる事により電気化学反応が起こる電極表面積が減少しバッテリー容量が低下するメカニズムが主である。ニッケル水素電池の場合は、正極に使用されている導電材が放電により還元されることによる正極利用率の低下と負極で使用されている水素吸蔵合金の腐食による電解液の消費が主要因と考えられる。このように従来のバッテリーにおいては、その劣化は化学的劣化要因が主であったのに対しリチウムイオンバッテリーの場合、正負極とも充放電時にその化学的構造は変化せず Li-ion が挿入離脱するだけのため、化学的劣化が起りにくく、従来のバッテリーと比較して長寿命のサイクル特性を有している。言い換えると、リチウムイオンバッテリーでは、従来の二次電池劣化の主要因であった電極部での化学反応により電極利用率が低下するという化学的劣化要因の影響が小さくなったため、従来電池と比較してサイクル寿命が長くなったと考えることができる。

その一方、リチウムイオンバッテリーでは、結晶格子は Li-ion の挿入離脱に際して膨張収縮を繰り返す。こ

の従来のバッテリーにはなかった Li-ion 出入りによる電極の機械的変形という物理的要因に基づく電極材料構造の破壊, それによる電池性能劣化についても考慮する必要がある。

リチウムイオンバッテリーの劣化について考える場合, 従来の化学的劣化要因を主とする電池性能の低下影響のみならず, 物理的劣化要因に起因する性能低下についても考慮する必要があると考える。

### 5. 保存劣化とサイクル劣化

バッテリー劣化を考える際に, その使用状況によって保存劣化とサイクル劣化の二種類について考慮する必要がある。保存劣化は, バッテリーを使用せずに放置している状態での時間経過に伴うバッテリー性能低下であり, この劣化は従来バッテリー, リチウムイオンバッテリーを問わず存在する。サイクル劣化は充放電を繰り返す事によるバッテリー性能が低下することをいう。従来バッテリーとリチウムイオンバッテリーに対するこれらの劣化の種類の関係を図2に示す。従来バッテリーの場合, 保存劣化とサイクル劣化のどちらもバッテリー内部の化学変化に律速される現象と考えられるが, リチウムイオンバッテリーの場合は, さらにサイクル劣化に対して電極材料への Li-ion の出入りという物理的要因による劣化の影響も考慮する必要がある。

	化学的劣化 非可逆化学変化に起因する劣化	物理的劣化 物理的要因による非可逆変化
<b>保存劣化</b> バッテリーを使用せずに放置している状態での時間経過に伴うバッテリー性能低下	○	—
<b>サイクル劣化</b> 充放電を繰り返す事によるバッテリー性能が低下	○	○

従来バッテリー
リチウムイオンバッテリー

図2 バッテリー劣化要因

保存劣化は, 充放電を伴わないため, リチウムイオンバッテリーの場合においても電極の物理的劣化は起こらず, 主として化学的劣化が律速条件となる。このためバッテリー本体の温度条件により, 保存劣化の進行速度が変化する。バッテリーが高温になると, その内部における化学反応は促進される為, 劣化が進むことになる。なお, 一般にリチウムイオンバッテリーの場合,

満充電状態での高温保存が劣化しやすい条件であると言われている<sup>(4)</sup>。

バッテリー保存時の充電状態(SOC: State of Charge)を一定とした場合, 保存期間によるバッテリー容量変化の関係は, バッテリー温度を関数とするアレニウス式で整理できることから, 保存劣化が各バッテリー構造に起因する化学変化による現象であると考えられる事ができる。図3にリチウムイオンバッテリーの保存劣化状況の違いを示す。

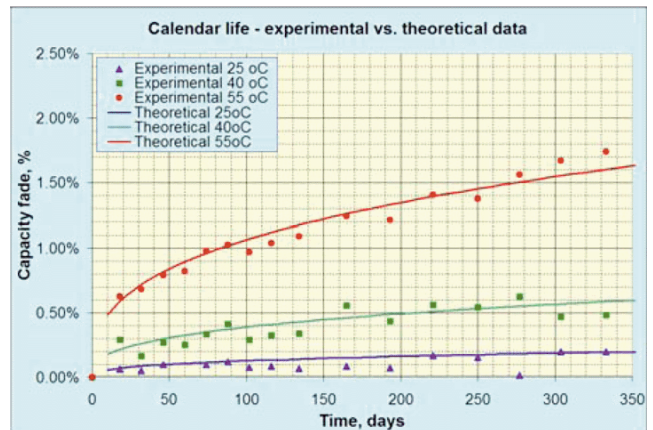


図3 保存劣化試験結果のアレニウスプロット例<sup>(5)</sup>

従来バッテリーにおけるサイクル劣化については, 化学的劣化が主要因と考えられるため, 従来バッテリーに対しては, サイクル劣化, 保存劣化ともにバッテリー温度条件を関数とするアレニウス則に基づいて劣化の進行を整理できるものと考えられる。しかしながら, リチウムイオンバッテリーに対するサイクル劣化は, 電極構造内部への Li-ion の挿入離脱による電極材料の物理的劣化も要因の一つであると考えられるため, このサイクル劣化を律速する条件はバッテリー温度のみではなく, 電極に出入りする Li-ion の数と頻度, すなわちバッテリーに付加される充放電電流の大きさと周波数が影響すると考えられる。

この物理的劣化についてもアレニウス則に則った時系列変化を示すと考えるが, その主たる関数要素はバッテリー温度ではなく, Li-ion の電極材料への衝突頻度となると考えられ, 異なる物理現象に基づく劣化であるので, その劣化速度も温度依存の化学劣化とは異なると考える。

## 6. リチウムイオンバッテリー試験の考え方.

電気自動車等に搭載されたバッテリーは、厳しい温度、振動条件下で不規則な充放電が繰り返されるため、定電流充放電サイクルテストで得られた電池性能や寿命のみをもって、実際に車両に搭載された電池性能の評価はできない<sup>(4)</sup>。

自動車用バッテリーの性能、寿命試験を行う際には、車両搭載状態での不規則な充放電パターンを動的に再現すると共に、温度条件等を代表的な車両搭載条件に設定して試験を行う必要がある。また、電池制御回路や冷却装置によるバッテリー温度管理が劣化に影響することが考えられることから、できる限り車両搭載状態と同等のバッテリーシステム条件で試験を行う必要がある。

以上より、バッテリー劣化評価は、日本での車両の代表的走行モードである JC08 モード走行時および充電時の搭載バッテリーに加わる充放電ストレスを繰り返し与えることで、バッテリー劣化を評価していくことが基本となる。しかしながら、このような試験を全ての車両に課すことは、試験期間やコストの点から現実的ではなく、この基本劣化と同等の劣化度合いをバッテリーに与えられる充放電試験パターンを検討していく。

具体的には、一定温度条件において、図4に示すように車両が JC08 モードを走行した際の充放電電力変化から、バッテリーへのサイクルストレスに支配的と考えられる要因である充放電電流、充放電深度（使用 SOC レベル）、充放電変化周波数、最大電流の代表値を求め、その代表値を用いたバッテリー劣化試験パターンによるバッテリー劣化と、基本劣化試験パターンである JC08 モード走行時の充放電パターンを用いた場合のバッテリー劣化度合いを検証、同等の代表劣化試験パターンを見いだすと共に、サイクル劣化に支配的な要因を明らかにする。この際、サイクル劣化の周波数成分については、JC08 モード走行時を対象とするため、その代表値は車種に寄らずほぼ一定の値で評価できると考えられる。

さらに、保存劣化による影響を明らかにするために、車両駐車時のバッテリー搭載位置における温度変化を計測し、実使用時に車両搭載バッテリーが曝される温度条件について明らかにした上で、恒温槽での保存温度を変化させた場合の劣化度合いの変化を検証し、代表的なバッテリー保管温度を求める。

この考え方に基づいて求められる劣化試験パターン及び保管温度条件を基本条件とし、試験期間短縮のための加速劣化試験法を検討していく。

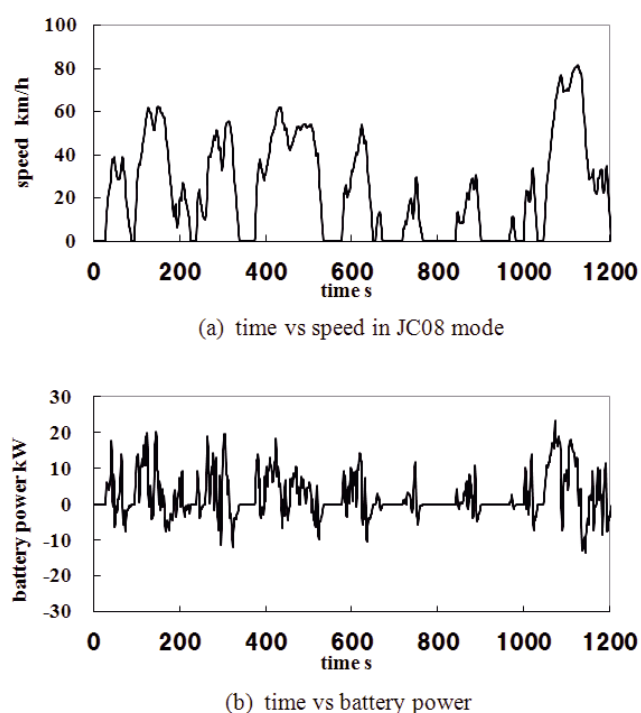


図4 JC08モード走行時のバッテリー電力変化

## 7. 加速劣化試験の考え方

劣化試験期間を短縮するためには、化学的劣化を促進する条件と物理的劣化を促進する試験条件の双方について考える必要がある。

まず、化学的劣化を促進し、試験期間を短縮するためには、劣化試験時の温度条件を高く設定することで達成できると考えられる。ただし、温度条件を実使用条件とかけ離れた温度に設定した場合、バッテリー内部で実使用時とは異なった化学反応が生じたり、バッテリー構成材料が変化し、現実とはかけ離れた試験とならないように、高すぎる温度条件設定には注意が必要である。

次に、物理的劣化に関しては、充放電時の電流振幅絶対値を保ちながら、周波数を高くすることで劣化試験期間を短縮できるものとする。この際に、充放電周波数を上げすぎると、バッテリー内部温度が高くなりすぎないように注意する必要がある。最低 SOC から満充電までの充電時間についても充電電流を増やす事で充電時間を短縮できるが、度を越えた急速充電条

件となりバッテリーシステムに過度の被充電性能を要求する事のないよう注意が必要である。

また、車両搭載状態であるバッテリーパック全体で充放電試験を行うことは、大規模な試験設備を必要とする。しかしながら、リチウムイオンバッテリーの場合、その充放電制御もバッテリー劣化に影響することが予想されるため、電池セル単体での性能評価では不十分である。バッテリー劣化試験設備への投資を考慮すると、車両搭載状態と同等と見なせる範囲において、バッテリーと制御回路からなる最小構成単位であるバッテリーモジュールでの試験方法が望ましいと考えられる。

以上より、車両用リチウムイオンバッテリーの劣化試験に際しては、車両搭載状態と同等と見なせるバッテリーモジュールを用いて、温度条件変更による化学的劣化加速と充放電周波数変更による物理的劣化加速を組み合わせる加速劣化試験の妥当性について検討を進める。化学的劣化は試験時の適切なバッテリー放置温度を見いだすことによって加速劣化状態を作り出せると考えるが、物理的劣化試験の加速条件につい

ては以下の手法によりその試験方法、試験条件について検討する。図5にこの代表的充放電加速サイクルの求め方の概要を示す。まず、JC08モード走行時に車載バッテリーに課される充放電電流の変化を求め(図5-a)、周波数解析を行う(図5-b)ことにより、モード走行時の充放電変化を代表する周波数と電流値変化値を求める(図5-c)。それらの代表値を用いて、バッテリー満充電から最低充電状態に至るまでの放電と充電を繰り返すサイクル代表的JC08充放電加速試験サイクル(図5-d)を作成する。この加速劣化サイクルの妥当性については、実験室内において同等のバッテリーにJC08モード走行時および充電時に搭載バッテリーに加えらる通常の充放電ストレスを繰り返し与える基本劣化サイクル試験によって得られるバッテリー劣化との比較によって検証する。現在、この基本劣化サイクルによる試験を開始しており、約4,000km相当の走行試験を完了している。なお、代表周波数の求め方、代表電流振幅値の求め方、充電時の最大電流値等については、現象を律速する要因を考慮しながら検討していきたい。この代表的充放電周波数と電流振幅の値を

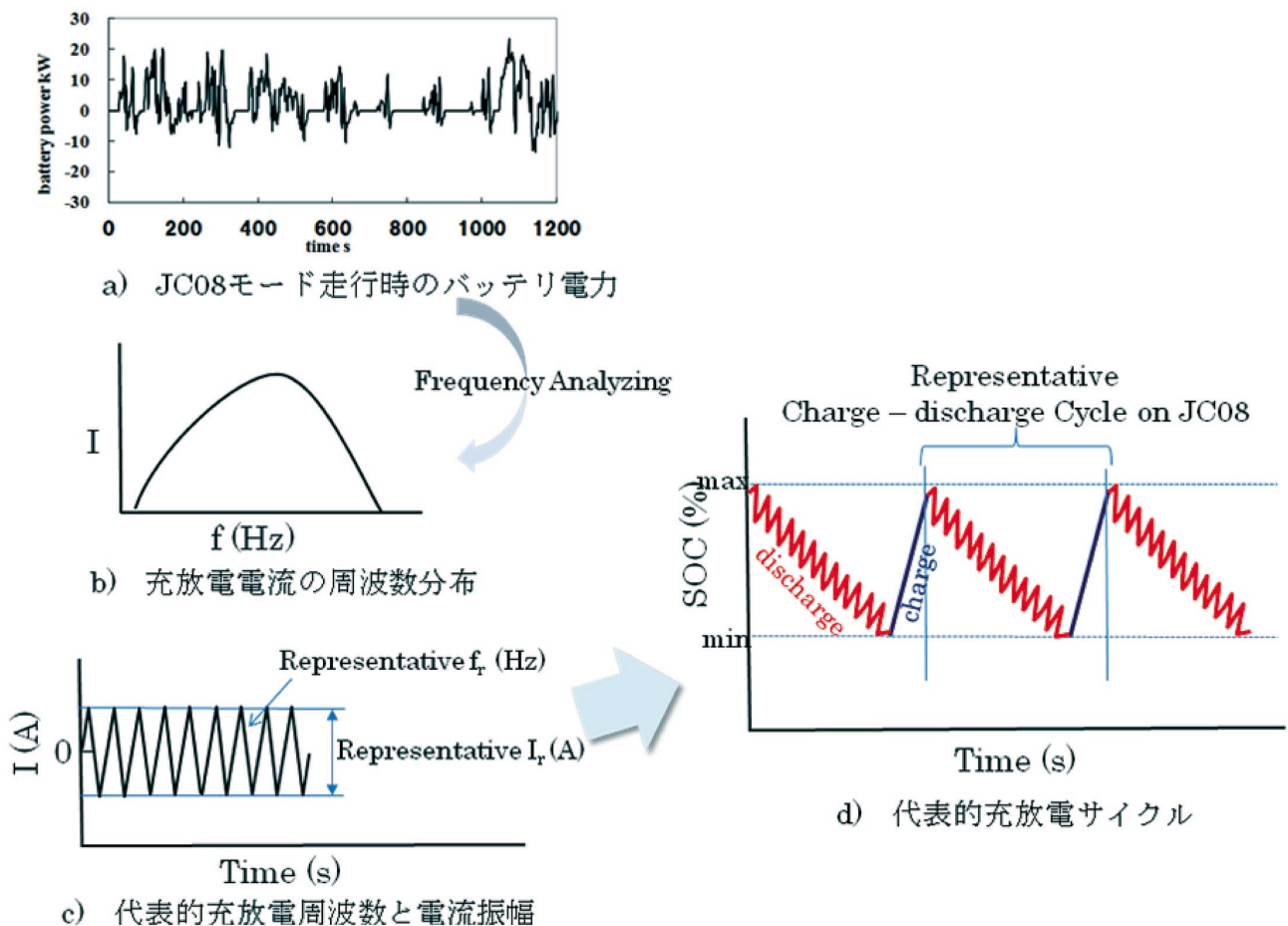


図5 JC08 走行時の代表的充放電サイクルの考え方

変化させることにより、物理的劣化の加速条件を見いだすことを試みる。

## 8. 今後の進め方について

現時点で我々が考えているリチウムイオンバッテリー劣化モデルと、その考え方にに基づく劣化試験方法の検討手法について述べた。従来の二次電池と原理が異なる新しい電池であるリチウムイオンバッテリーについては、電極界面でのトポケミカル反応の影響など明らかになっていない点も多く、今後更なる研究が必要とされる場所であるが、従来のバッテリーの劣化メカニズムに基づいた温度条件のみによる劣化試験でリチウムイオンバッテリーの劣化を十分に表現できるのかどうか、検証する必要がある。今回は、長寿命というリチウム電池の特長を実現する基本原理となる電極内部へのリチウムイオンの直接挿入脱離という物理的要因を新たに劣化メカニズムに考慮している。この挿入脱離に際してはリチウムイオンの電極への衝突が支配的になるのではないかと考えられるが、一方で電極の結晶構造によってはリチウムイオンと電極表面が思わぬ表面反応を起こし、電極構造の劣化を促進することも否定はできないと考えられる。現時点ではこの点についてまだ明確ではないが、劣化にどの程度寄与するかは今後の重要な検討課題といえる。

交通安全環境研究所には、新しい自動車構成要素であるリチウムイオンバッテリー内部現象の細部について自ら深く追究していくのではなく、この新しいバッテリーを搭載した車両の環境、安全性能を正しく評価し、ユーザーに知らせていくことが求められている。社会における低炭素化への要求スピードとそれに対応する技術の進化速度は極めて速く、新しい技術に対する評価手法、環境、安全性能確保のための基準や試験法の策定が急がれている。そのためには、バッテリーの劣化を主として律速する要因は何かを正しく見極め、シンプル且つ実用的な試験方法を見いだしていきたい。我々は、大学や自動車メーカー、電池メーカー、素材メーカーと密に連携し、この新しい技術を正しく評価していく手法を速やかに検討していくことが必要と考える。本稿で述べたバッテリー劣化モデルは、あくまでも一モデルの提案であり、不十分な点や他に考慮すべき点、さらには思い違いや新しい知見等もあると考えている。是非とも、そういった点についてご指摘を頂き、我々がリチウムイオンバッテリー劣化に対し

て正しく理解し、その正しい理解に基づいて試験法の検討が行える一助となることを願っている。

## 謝辞

本研究を進めるにあたり、交通安全環境研究所 岩本 雄樹氏にご尽力頂いた。ここに記し、謝意を表する。

## 参考文献

- (1) リチウムイオン二次電池第二版 材料と応用、芳尾真幸、小沢昭弥、日刊工業新聞社、pp.3, 157, 158, 201 (2000,1)
- (2) 基礎からわかる電気化学、泉生一郎他、森北出版、pp69 (2009)
- (3) 高性能電池とシミュレーション技術、高野清南、金成克彦、野崎 健、増田俊久、恩田和夫、神本正行、電子技術総合研究所報告 No.222 (1991,12)
- (4) 株式会社 ベイサン HP、  
<http://www.baysun.net/lithium/lithium13.html>
- (5) Large Format Li Ion Batteries for Stationary power Application, Veselin Manev, ALTAIR NANO, Proceedings of First International Symposium Large Format Lithium Ion Battery Technology and Application (2009, 6)