

講演 1. 商用車のバッテリー劣化に関するフィールド調査に向けた取組

環境研究部

※小鹿 健一郎

1. はじめに

交通研は、2022 年 7 月に NEDO のグリーンイノベーション基金事業「スマートモビリティ社会の構築」の研究開発委託事業者に採択された。交通研は、本事業において 2025 年以降、商用車のバッテリー劣化に関するフィールド調査を行うことになっている。調査では、バッテリーの SOH (State of Health) を含む走行データを解析し、実使用環境下における SOH の変化の程度について明らかにする。また、問題となるレベルの SOH の低下が確認された場合、収集されたデータをもとに、SOH の低下を抑制するような車両の使い方について提案を行う予定である。本報告では、フィールド調査に先立ち行ったバッテリーのセル試験について述べる。

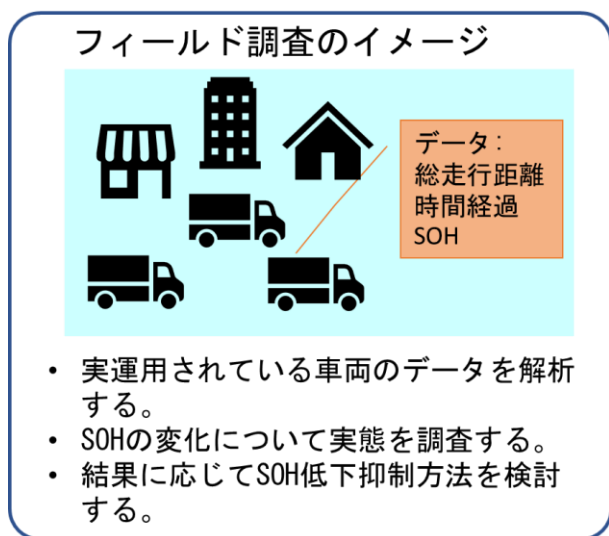


図 1. フィールド調査のイメージ

2. EV におけるバッテリー劣化とその影響

EV におけるバッテリー劣化とその影響の関係においては、(1)バッテリー容量 (SOH) の低下に由来する一充電走行距離の低下、(2)バッテリーの内部抵抗増加に由来する交流電力量消費率の上昇が知られている。また、本研究では、上記 SOH に加え、将来の EV 用バッテリーの劣化評価の指標となりうる SOS (State of Safety) の観点からも評価を行う。SOS の概念は SOH に比べ

ると新しいものであり、近年、米国アイダホ国立研究所などがバッテリーの管理・診断に関する論文で言及している。^[1] SOS 低下の一例には、バッテリーセルの劣化に由来するバッテリーセルの熱暴走リスクの上昇が挙げられる。^[2]

3. バッテリーセルを対象とした試験

3. 1. 試験の概要

本節では、試験の概要として、目的、スコープ、試験の工程について説明する。本試験は、フィールド調査実施時の劣化要因解析を行うにあたり、注目すべきパラメータを整理することを目的として行った。本試験のスコープは、試験対象をバッテリーセルとし、評価対象を SOH および SOS とした。セル試験、車両単体試験、フィールド調査の特徴を含めた比較を図 2 に示す。本試験の工程は、①繰り返し充放電の実施、②放電容量 (SOH) の評価、③熱暴走試験、④セルの分解調査・化学分析の順で行った。

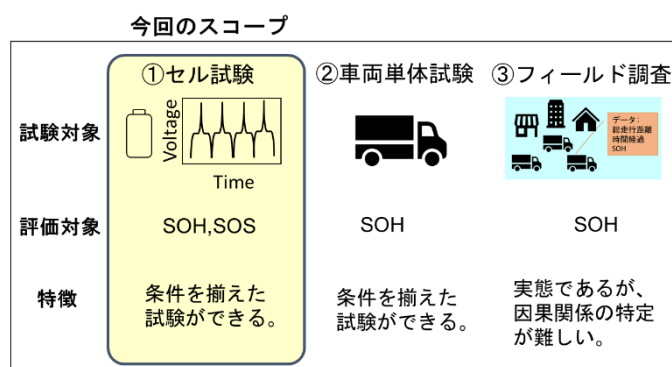


図 2. 本試験のスコープと位置づけ

3. 2. 充放電サイクルの設定

3. 2. 1. 環境温度、充電方法、使用 SOC 範囲の設定

劣化への影響が想定される 3 つのパラメータである環境温度、充電方法、使用 SOC (State of Charge) 範囲に関して表 1 に示す通り設定した。環境温度は、高温と低温の 2 種類とし、夏期を想定した 35℃、冬期を想定した 10℃とした。充電方法は、急速充電と普通充電の 2 種類とし、夏期急速充電は 1 C、冬期急速

充電は0.7C、夏期普通充電は0.5C、冬期普通充電は0.4Cとした。使用SOC範囲に関しては、運用方法を以下の通り3つ設定することとした。i) 高SOC運用：短距離走行後、継ぎ足し充電にて満充電にて使用する運用。ii) 広範囲SOC運用：走行を継続し、十分に放電してから満充電にして使用する運用。iii) 中間SOC運用：SOCに充電上限/放電下限を設定して使用する運用。

繰り返し充放電試験では、この3つのパラメータを組み合わせ、計12通りの条件で充放電を行った(表2)。

表1. 充放電試験のための設定パラメータ

環境温度	×	充電方法	×	使用SOC範囲
高温(夏期) 35℃		急速充電 (劣化大を想定)		i) 高SOC 100-70%
低温(冬期) 10℃		普通充電 (劣化小を想定)		ii) 広範囲SOC 100-35%
				iii) 中間SOC 70-35%

表2. 充放電条件12通りの内容

環境温度	充電方式	SOC範囲	条件番号
夏期	急速充電	高SOC	1
		広範囲SOC	2
		中間SOC	3
	普通充電	高SOC	4
		広範囲SOC	5
		中間SOC	6
冬期	急速充電	高SOC	7
		広範囲SOC	8
		中間SOC	9
	普通充電	高SOC	10
		広範囲SOC	11
		中間SOC	12

3. 2. 2. 対象電池と結果比較のための積算放電容量の整理

本実験では、3種類のSOC範囲での繰り返し充放電結果を比較するため、劣化評価でよく行われる繰り返し充放電回数を基準とした比較は適当ではないと

考え、積算放電容量を基準に、各セルの劣化の状態を比較することとした。具体的な積算放電容量値は、795 Ahであり、本試験対象電池(三元系正極・小型円筒形リチウムイオン電池:NCR18650BM、電圧3.6V、容量3180mAh)では、250回の放電(SOC100→0%)に相当する。参考までにテスラ Model S を想定して距離換算すると、テスラ Model S の一充電走行距離は約500kmであるため、250回の放電は、125km走行に相当する。

3. 3. 試験結果

3. 3. 1. 放電容量維持率(SOH)

環境温度、充電方法、使用SOC範囲がパラメータとしてどの程度SOHの変化に影響を与えるのか明らかにするために、異なる条件で充放電を行い、SOH評価を行った。SOHは、繰り返し充放電を行い、積算放電容量が795Ahに到達したところで行った容量測定の結果を初期の容量測定の結果で除した値として算出した。条件ごとのSOHを図3に示す。本実験系において、最もSOHを高く維持した条件は、夏期(35℃)、普通充電、中間SOC運用であった。一方、

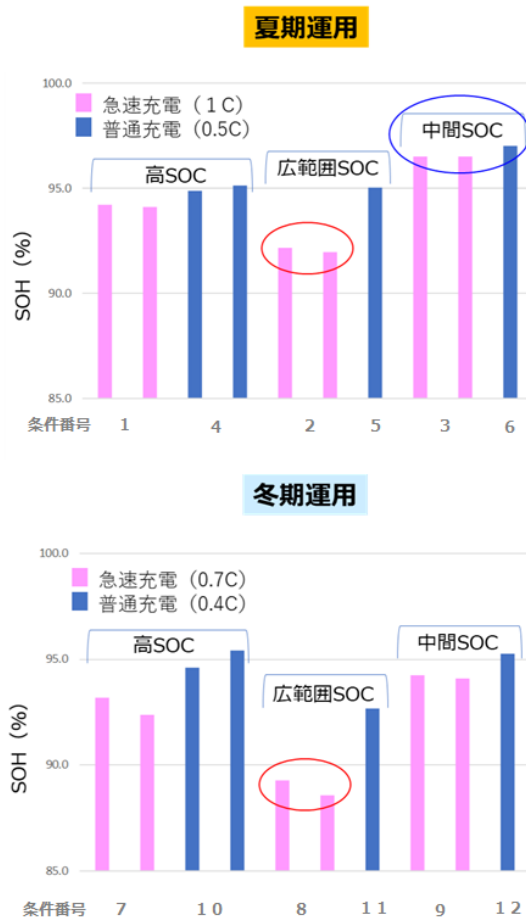


図3. 各条件における放電容量維持率

最も SOH が低くなった条件は冬期（10℃）、急速充電、広範囲 SOC 運用であった。夏期・冬期共に最も SOH の低下が進んだのは、急速充電で広範囲 SOC 運用するケースであった（図中赤で丸囲み）。夏期は中間 SOC 運用により SOH 低下が抑制されたが（図中青で丸囲み）、冬期にはその効果は少なかった。また、環境温度、使用 SOC 範囲に関わらず、急速充電は普通充電に比べて SOH 低下が大きかった。

3. 3. 2. 熱暴走試験

繰り返し充放電によってセルの熱暴走の起こしやすさに変化がないか確認するためにレーザ照射を用いた熱暴走試験を実施した。熱暴走の起こしやすさは、熱暴走に至るまでにレーザが投与したエネルギーを指標として評価することとした。熱暴走発生までにレーザが投与したエネルギーは、レーザの平均出力と照射時間の積により算出した。条件ごとの投与エネルギーを図 4 に示す。（この時、試験可能なサンプル数の関係で、冬期、普通充電、中間 SOC 運用のサンプル（条件番号 12）は試験しなかった。）

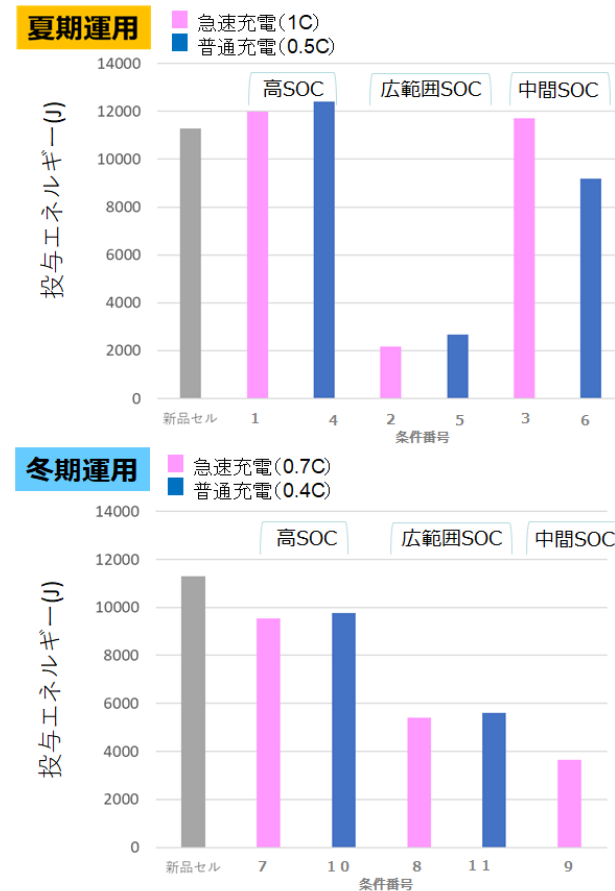


図 4. レーザ照射による投与エネルギーの比較

新品の熱暴走に至るために投与されたエネルギーはおおよそ 11000 J であった。広範囲 SOC 運用では、夏期・冬期、急速充電・普通充電いずれも少ない投与エネルギーで熱暴走した（新品に比べて半分程度以下）。また、冬期、急速充電、中間 SOC の運用の組み合わせケースでも少ない投与エネルギー（新品に比べて半分程度以下）で熱暴走に至った。これは負極に析出したリチウムと電解液が反応するなどして、新品にはない自己発熱反応が起こることで、新品に比べて少ない投与エネルギーで熱暴走が起こったものと考えられる。^[2,3]

3. 3. 3. セルの分解調査・化学分析

繰り返し充放電によっておきたセル内部の変化について確認するために、セルの分解調査・化学分析を行った。分解調査は、レーザ照射を行えなかった条件番号 12 に加えて、急速充電を行ったサンプルである条件番号 2、3、7、8、9 の計 6 サンプルで実施した。化学分析では、SOH 低下が大きい、急速充電-広範囲 SOC 運用のサンプルである条件番号 2、8 の 2 サンプルに対して、SEM-EDX(走査型電子顕微鏡エネルギー分散型 X 線分光法)分析、NMR(核磁気共鳴)分析を実施した。

負極上のリチウム析出を確認するために、満充電したセルを分解して負極を取り出し、観察した。リチウム金属を含むと考えられる灰色の析出の有無について結果を表 3 に示す。また析出物がある例として、冬期、急速充電、広範囲 SOC 運用の負極画像を図 5 に、析出物が無い例として、冬期、普通充電、中間 SOC 運用の負極画像を図 6 に示す。

表 3. 分解調査によるリチウム金属を含むと考えられる灰色の析出の有無

夏期運用	充電レート	高SOC	広範囲SOC	中間SOC
	急速充電	—	有	無
	普通充電	—	—	—
冬期運用	充電レート	高SOC	広範囲SOC	中間SOC
	急速充電	有	有	有
	普通充電	—	—	無

有：析出有り、無：析出無し、—：分解調査実施無し

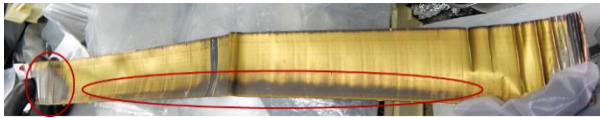


図 5. セルを分解して観察した負極材（条件番号 8）



図 6. セルを分解して観察した負極材（条件番号 12）

図 5 では、負極表面の上下端部および最外層・最中心部に金属リチウムとみられる灰色の析出物が観察された。一方、図 6 では、負極全体が均一の金色を呈しており、負極表面に析出物等は観察されなかった。

化学分析の結果として、条件番号 8 の SEM-EDX の画像を図 7 に示す。図 7 より、炭素(赤のマッピング)のうえに微細分散した析出物(黒く抜けた部分)を含む酸化物層(緑のマッピング)が存在することが示された。さらに固体 Li-NMR 分析により、リチウムは金属状態で存在することが示された。以上 2 つの結果より、図 5 で見られた灰色の析出物は、金属リチウムを含んでいることが示された。同様に条件番号 2 においても、SEM-EDX および固体 Li-NMR 分析により、灰色の析出物は、金属リチウムを含んでいることが示された。

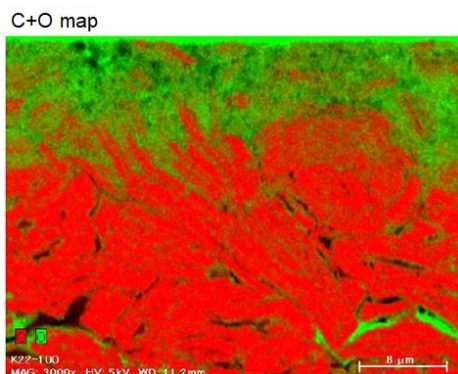


図 7. 負極断面の SEM-EDX 分析の様子

4. 総合評価

本章では、3 章 3 節の結果をもとに、セル試験の結果について SOH および SOS の観点から整理したうえで総合的に評価する。

4. 1. SOH の観点からの整理

今回得られた 3.3.1.の結果を GTR22 (Global technical regulation No. 22)の要件と比較し評価することとする。車載バッテリーの耐久性に関する基準である GTR22 においては、バッテリー容量保証 (5 年 10 万キロで 80%、8 年 16 万キロで 70%) が要件とされている。^[4] 今回得られた結果は、最も SOH が低いものでも、SOH89%であり、GTR22 での要件である 80%と比較すると、良好な状態にあると評価することができる。

4. 2. SOS の観点からの整理

本報告では、熱暴走リスクの上昇を SOS のひとつの指標とし、レーザ照射の結果および金属リチウムの析出有無から評価することとした。本発表では、『レーザからの投与エネルギーが 6000 J 以下で熱暴走を起こしている』または、『金属リチウムが析出している。』のどちらか一つでも満たすものを熱暴走リスクが上昇しているサンプルとした。(表 4)

表 4. 熱暴走リスクが上昇していると判断した条件

夏期 運用	充電レート	高SOC	広範囲SOC	中間SOC
	急速充電	—	✓	—
	普通充電	—	✓	—
冬期 運用	充電レート	高SOC	広範囲SOC	中間SOC
	急速充電	✓	✓	✓
	普通充電	—	✓	—

✓：熱暴走リスクの上昇

4. 3. 総合評価

本実験では、12 種類の条件で、積算放電容量が 795 Ah (参考、テスラモデル S における 125 千 km 走行に使用される放電容量相当) となるまで繰り返し充放電を行った。このとき、一充電走行距離に影響を与える SOH に関しては、12 種類のすべての条件において SOH が 80%を下回るケースはなく、良好であると評価した。一方、SOS の観点では、広範囲 SOC 運用または、冬期の急速充電において、熱暴走リスクが上昇していることが示された。

5. 車載バッテリーの熱暴走リスクの上昇について

5. 1. 車載バッテリーの熱暴走リスクの上昇と車両の安全性の関係について

本節では、バッテリーの熱暴走リスク上昇と車両の安全性の関係について述べる。結論から述べるとバッテリーの熱暴走リスクが上昇しても、直ちに『車両の安全性に問題あり』ということにはならない。それは、GTR20 (Global technical regulation No.20)^[4]に記された車載バッテリーの熱連鎖に関する安全要件 (図 8) は『警報発報後、5 分間客室内がハザードな状況 (火災、爆発、煙等の侵入) にならないこと』を求めていること、自動車メーカーは熱暴走が発生しても客室がハザードな状況にならないように、モジュールレベル、パックレベルあるいはキャビンレベルにおいて対策を施した設計を行っていると考えられるためである。一方、自動車メーカーが対策を設計した前提シナリオを超えるセル数の熱暴走が起こった場合、結果として警報発報から 5 分間という時間より短い時間で火災、爆発、煙が客室内に到達する可能性もあり、その場合において、熱暴走のリスク上昇が車両の安全性に問題を起こしたと判断される。また、本報告 3 章で示したリチウム析出に由来する熱暴走リスク上昇の場合では、セルの熱暴走を抑制するには、セルの温度管理が重要となる。

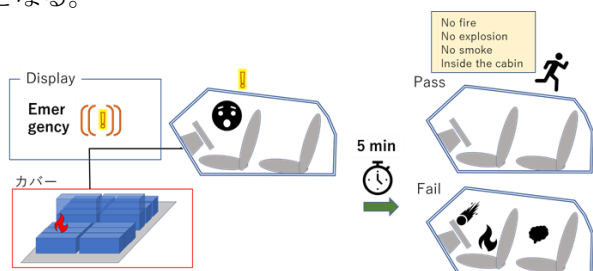


図 8. GTR20 に規定された安全要件

5. 2. 熱暴走リスクが上昇しないことのメリット

前節では、熱暴走リスク上昇が直ちに『車両の安全性に問題あり』とならないことについて説明したが、本節では、熱暴走リスクが上昇しないことのメリットについてバッテリーの残価の観点から述べる。バッテリーの劣化程度を評価する手法のひとつは、放電容量測定による SOH の評価である。車載バッテリーの耐久性に関する基準である GTR22 においても、バッテリー容量保証 (5 年 10 万キロで 80%、8 年 16 万キロで 70%) が要件とされている。一方で、4 章の総合評価で述べ

たように、SOH89%を超えた状況でも熱暴走リスクの上昇は起こりうる。このため、車載時の使われ方の違いによって同じ SOH であっても、熱安定性の異なるセルが存在することになる。3 章で示したようにリチウム析出に由来して熱安定性が低下しているセルでは、二次利用の際の用途が、熱安定性が低下していないセルに比べて狭まることから、二次利用市場においてその価値は低く評価されることが予想される。(熱暴走リスクの上昇していない電池の方が、残価が高く評価される。)

5. 3. 今後進展が期待される 2 つの関連技術

本節では、より安全で持続可能な交通を実現することに大きく貢献すると考えられる関連技術について説明する。一つは、バッテリーの劣化程度を診断する技術であり、もう一つは最適運用シミュレーション技術である。この 2 つの技術が進展し、社会実装されるとバッテリー劣化 (SOH、SOS の両方の低下) を抑制した車両の運行管理が実現し、バッテリーが車両から取り外された後もバッテリー劣化の程度に応じて適切に使用される二次利用の市場が醸成されることが考えられる。これにより、バッテリーの残価が上昇し、使用後の車両の残価も上昇することから、リースなどで EV を導入する場合、リース費用が低減されることが期待される。

5. 3. 1. バッテリー非破壊診断技術

インピーダンス法や充電曲線解析法といった非破壊でバッテリーの劣化状況を含む内部状態を診断する技術の開発が進められている。^[1] これにより 2 章で述べたバッテリー容量 (SOH) の低下や内部抵抗上昇に加えて、安全性の状態 (SOS) も診断することができる。本報告におけるレーザ照射は破壊分析であるため、熱暴走リスクに関する情報を入手することはできるが、レーザを照射した対象電池は二次利用することができないことが課題である。非破壊診断技術の場合、車両で使用している際の点検、整備を行う目的での使用や、二次利用を目的とした中古バッテリーの価格査定などに活用されることも期待される。

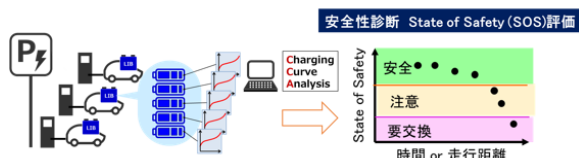


図9. 充電曲線解析法による安全性診断のイメージ

5. 3. 2. 最適運用シミュレーション技術

現在、カーナビをはじめとして、距離、時間などを指標として複数の運行ルートを提供してくれるシステムが存在する。前項のバッテリー非破壊診断技術が実装されると、車両の使われ方と劣化の進行速度や程度に関する情報が集積され、システムとして、バッテリー劣化を抑制した運行ルートを提案できるようになることが予想される。このように最適化シミュレーション技術を活用することで現在の使い方に比べて、バッテリー劣化を抑制する使い方を意識的に選択できるようになることが期待される。

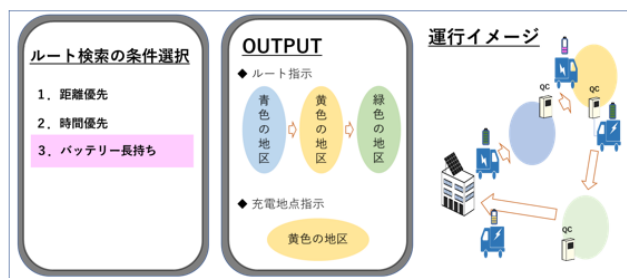


図10. 『バッテリー長持ち』を指標として、運行ルートが提案されるシステムのイメージ

6. おわりに

今回、試験に使用した三元系のリチウムイオン電池において、設定した条件によって、劣化の程度に違いが表れたことから、設定した3つのパラメータが2025年以降の車両データの解析においても、車両使用条件と劣化の関係を明らかにするうえで重要であることが示唆された。

以下本試験にて得られた結果の一部。

- ① SOC100～35%で充放電を繰り返した場合、SOC100～70%、70～35%に比べ、環境温度10℃、35℃の両条件下において急速充電でSOHが大きく低下した。
- ② SOC100～35%で充放電を繰り返した場合、熱暴走発生リスクが上昇したことが確認された。

(新品に比べ最小約 1/4 の外部加熱によるエネルギー投与で熱暴走が発生した。)

- ③ SOC100～35%で充放電を繰り返したバッテリーセルは、新品には存在しない金属リチウムを含む析出物が確認され、SOH の低下および熱暴走リスク上昇に寄与していることが示唆された。
- ④ なお、熱暴走リスクの上昇は、SOC100～35%に加え、環境温度 10℃で急速充電を行ったSOC70～35%およびSOC 100～70%の条件においても確認された。

参考文献

- 1) Tanim, T.R., Dufek, E.J. & Sazhin, S.V. "Challenges and needs for system-level electrochemical lithium-ion battery management and diagnostics", MRS Bulletin 46, 420–428 (2021).
<https://doi.org/10.1557/s43577-021-00101-8>
- 2) K. Koshika et.al., " Summarizing Relation between Battery Degradation and EV Safety and Evaluating Battery Safety with Laser Irradiation", 2023 JSAE Annual Congress (Spring), presentation No 193.
- 3) M. Umeda, K. Koshika et.al., "Laser irradiation illuminates uncertain degradation, leading to thermal runaway of 18650 cells charged/discharged at low temperatures", Journal of Power Sources, Volume 542, 2022.
- 4) Global Technical Regulation No.22 (In-vehicle Battery Durability for Electrified Vehicles)
https://unece.org/sites/default/files/2023-01/ECE_TRANS_180a22e.pdf
- 5) Global Technical Regulation No. 20 (Electric Vehicle Safety (EVS))
<https://www.unece.org/fileadmin/DAM/trans/main/wp29/wp29wgs/wp29gen/wp29registry/ECE-TRANS-180a20e.pdf>

謝辞

この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の助成事業(JPNP21028) の結果得られたものです。