【解説】

中古 LIB の劣化診断方法

SOH Diagnosis Methods for Secondhand Lithium-Ion Batteries

安藤　慧佑*1
Keisuke ANDO

中古電気自動車の査定や中古車載リチウムイオン電池の再利用に向けた電池の選定のために，リチウムイオン電池の健全度を精度よく診断する技術（劣化診断技術）の開発が国内外で進められている．本稿では，劣化診断技術である『充電法』,『部分充電法』,『過電圧法』,『交流インピーダンス法』について，それぞれの概要を紹介するとともに，我々が取り組んでいる新しい劣化診断法の開発についても紹介する．

1. はじめに

カーボンニュートラルや SDGs など，環境問題に対する意識の高まりや各国の政策等により，リチウムイオン電池（LIB）を搭載した電気自動車（EV）の普及が進められているが，課題の一つとして車載 LIB の劣化による航続距離の低下が挙げられる．LIB の性能（容量，出力）は充放電を繰り返すことによって劣化（サイクル劣化）する一方，電池を使用しなくても劣化（保存劣化）する [1]．車載 LIB は，ユーザーによって温度環境，走行負荷（加速時は出力／減速時は回生），充電頻度と充電器出力が大きく異なることから，その劣化挙動は様々だと考えられる．

車載 LIB の劣化は航続距離を低下させるだけでなく，中古 EV の査定を難しくしてしまう．これは，同じ年式，同じ積算走行距離（オドメーター）であっても，中古 EV の電池温度や電池電圧等の履歴により生じる LIB の劣化具合の違い，つまり一充電航続距離の違いを簡単には把握できないためである．そのため経済産業省は，車載用 LIB の残存価値をユーザー自身が知るための標準的な手段を提供することを自動車会社に促すこと，EV の中古車両の価値評価適正化を進めることを目的とした「電池性能見える化ガイドライン」[2] をまとめ，解決に向けて取り組んでいる．関連する技術的な取り組みとしては，車載モニターへの正確な航続可能距離の表示や，中古販売業者などが中古 EV の一充電航続距離を正確に把握できるように，一充電航続距離と相関関係にある LIB の健全度（SOH: State Of Health，本稿では容量維持率を指す）を精度よく診断する技術（SOH 診断技術）の開発が国内外で進められている．この SOH 診断技術は，中古 EV の査定用途だけでなく，EV としての役目（1 次利用）を終えた中古車載 LIB が，例えば定置用に再利用（2 次利用）される際に，再利用に適した電池の選別にも使用することが期待される．（Fig. 1）

本稿では，国内外で開発されている各 SOH 診断技術の概要と，我々の取り組みについて紹介する．

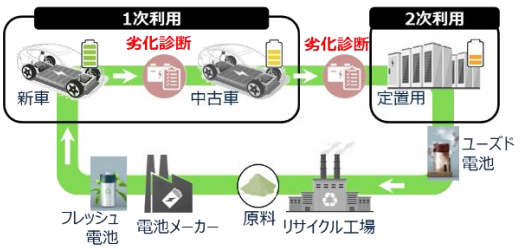


Fig. 1　LIBのリユース・リサイクルのイメージと劣化診断の活用

＊1　一般財団法人日本自動車研究所　環境研究部 博士　（工学）
＊ 2022 年9月9日受理

2. SOH診断技術に関する調査

車載 LIB の SOH 診断技術には，大量の中古 EV を捌けるように一回の診断が短時間であること，診断するための LIB の状態（充電状態（SOC: State of Charge）や温度）が限定されないこと，中古 EV 取扱業者や LIB リユース業者が扱えるように高価な診断機を必要としないこと，車種ごとに異なる設計の LIB（電池材料構成）にも対応可能であることなどが求められる．SOH 診断技術として，『充電法』，『部分充電法』，『過電圧法』，『交流インピーダンス法』について，それぞれの原理と特徴を以下に簡単に紹介する．ただしそれぞれの診断精度については，同一の電池，同一の手順で比較したデータがないため，その絶対値は本稿では議論しない．

2.1. 充電法

充電法は，LIB を完全放電状態（SOC 0 %）から満充電状態（SOC 100 %）まで連続充電し，要した電気量を直接計測する最も正確な診断法である．Tesla ユーザーのコミュニティサイト（Tesla Battery Survey [3]）では，各ユーザーがこの充電法で測定した SOH を登録し共有されている．しかし EV の場合，通常使用では完全放電状態になる頻度が少ないことから診断のためにわざわざ完全に放電させる必要があること，一測定に数時間を必要とすることから大量の中古 EV を評価するには不向きな方法である．一方で，充電法で得られる充電曲線（電池電圧の変化）を解析する(株) 東芝が開発した充電曲線解析法 [4] を組み合わせれば，電池容量の評価だけでなく，電池内部の劣化メカニズムや抵抗の変化を評価することが可能である．

2.2. 部分充電法

部分充電法は，LIB の充電方法である定電流－定電圧充電（または定電力－定電圧充電）のうち，定電圧充電部分に着目した方法である．一般的な LIB の充電は，充電初期は定電流（または定電力）で行われ，上限電圧に到達した後は，徐々に電流量を絞りながら定電圧で行われる．Z. Wang らの報告 [5] によると，LIB が劣化すると定電圧充電時の電流が減衰する速度が遅くなる傾向や，一定の電流量まで絞られるまでの時間が長くなる傾向には SOH と相関がある．部分充電法では，こうした特徴（劣化速度，定電圧充電時間など）を事前にデータベース*2 に登録し，測定対象の中古 LIB の定電圧充電挙動がデータベースのどの劣化状態に近いかにより SOH を診断する．この診断法は，2.1 の充電法とは異なり，充電開始時の SOC は限定されず，その分だけ診断時間は短くなる．しかし，診断精度はデータベースの拡充度*3 により大きく依存すると考えられる．

2.3. 過電圧法

過電圧法は，LIB の通電負荷時の電圧 Vが，無負荷状態の開回路電圧（OCV: Open Circuit Voltage）に対して，LIB の内部抵抗 R と負荷電流 Iの積（$I \times R$: 過電圧）だけ大きくなる関係を利用した方法である．LIB の SOH と内部抵抗 Rの関係を事前にデータベース*2 に登録し，測定対象の中古 LIB の過電圧（無負荷状態と負荷時の電圧差）から求めた内部抵抗 R がデータベースのどの劣化状態に近いかにより SOH を診断する．この診断法は，データベースにより決まる電圧範囲や温度範囲であれば，診断時の中古 LIB の状態は限定されない．また，LIB の通常使用時の電流と電圧変化をモニターするだけで，特別な診断装置が無くてもリアルタイムで診断可能であるが，過電圧は過渡応答を示すことから内部抵抗 R の算出にはどの時点の過電圧を用いるか注意が必要である．本手法は，東洋システム(株) [6]は車載用電池向けに，新品 LIB と中古 LIB それぞれの電圧 Vの割合から算出する内部抵抗増加率 ΔR を用いた診断技術を報告している．また東芝グループが電力系統用蓄電池システム向けに開発した電圧標準偏差法 [7]は，過渡応答の影響を排除した過電圧法の応用系だと考えられる．

2.4. 交流インピーダンス法

交流インピーダンス法は，LIB のインピーダンスが測定する周波数によって異なる性質を利用した方法である．SOH 診断では，Fig. 2 に示すように LIB の SOH とインピーダンスに関するパラメータを事前にデータベース*2 に登録し，測定対象の中古 LIB のインピーダンスがデータベースのどの劣化状態に近いかを判断する．この診断法は，データベースにより決まる電圧範囲や温度範囲であれば，診断時の中古 LIB の状態は限定されない．また，インピーダンス測定時間が数秒から数分程度の短時間で済み，測定周波数ごとに多数の情報（パラメータ）を持つことから診断精度の向上も期待できる．また，交流インピーダンスを直接測定するには高価な電気化学測定装置が必要であるが，逆ラプラス変換インピーダンス測定技術 [8] や矩形波インピーダンス測定技術 [9] を応用できれば通常の充電器等での交流インピーダンスの測定が可能になると期待できる．ただし，他の手法と同様に，その診断精度はデータベースの拡充度*3 に依存すると考えられる．本手法は，エンネット(株) [10]やヌヴォトンテクノロジージャパン(株) [11]などが報告している．

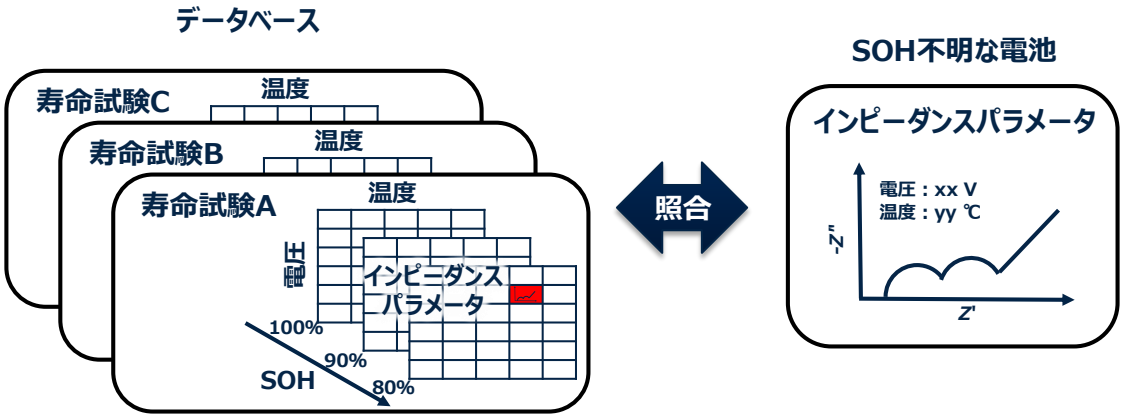


Fig. 2　データベースを用いたLIBのSOH診断方法のイメージ図（交流インピーダンス法）

*2 **データベース**： 2.2 ~ 2.4で紹介した診断方法は，類似のデータベースが必要となる．データベース作成には，まず対象のLIBごとに試験条件を変えた系統的な寿命試験を行い，劣化したLIBごとにSOHおよび特徴パラメータ（定電圧充電パラメータ，内部抵抗パラメータ，交流インピーダンスパラメータ等）を取得する．特徴パラメータは，1つのSOHに対して複数のLIBの状態（電圧，温度）で取得するのが望ましい．必要に応じて，診断を高速に行なえるよう，SOHに対して各パラメータを多項式補間し定式化する．

*3 **データベースの拡充度**： データベースを用いて中古LIBのSOH診断を精度よく行うためには，中古LIBの劣化条件がデータベースの寿命試験条件内であることが望ましい．これはデータベースの条件内での内挿補間では診断精度が高いことが報告されているが，条件外の外挿補間での診断精度については十分に示されていない．そのため，電池温度や電池電圧等の履歴が不明な，つまり劣化条件が不明な中古LIBに対応するためには，データベースの寿命試験条件をどれだけ拡充させられるかが重要になるが，その分だけ準備コスト（寿命試験からパラメータ取得までに要する時間・工数）がかかる．

3. 新しい劣化診断技術の開発

充電曲線解析法を除き，上述の SOH 診断手法はいずれも LIB の劣化メカニズムを考慮していない経験的な手法である．我々は，LIB の劣化メカニズムである電解液の分解・固体電解質界面層（SEI: Solid Electrolyte Interphase）の形成，正極や負極の劣化により生じる正極と負極の反応領域がずれる現象[12]（Fig. 3）に基づく，新しい劣化診断手法の開発に取り組んでいる[13]．

具体的には，LIB の正極由来のインピーダンスは正極自身の SOC（正極 SOC）により変化することに着目し，負極 SOC 0 %地点（= 電池 SOC 0 %）での正極 SOC をインピーダンス測定により推定することで正極と負極の反応領域のズレ量を評価する方法である．この方法は，LIB の劣化メカニズムに基づくため小さなデータベースでよいことが最大のメリットであるが，正極由来のインピーダンスが正極 SOC により変化する LIB 種に限定されること，EV での到達頻度が少ない電池 SOC 0%付近でのインピーダンス測定が必要なことがデメリットである．

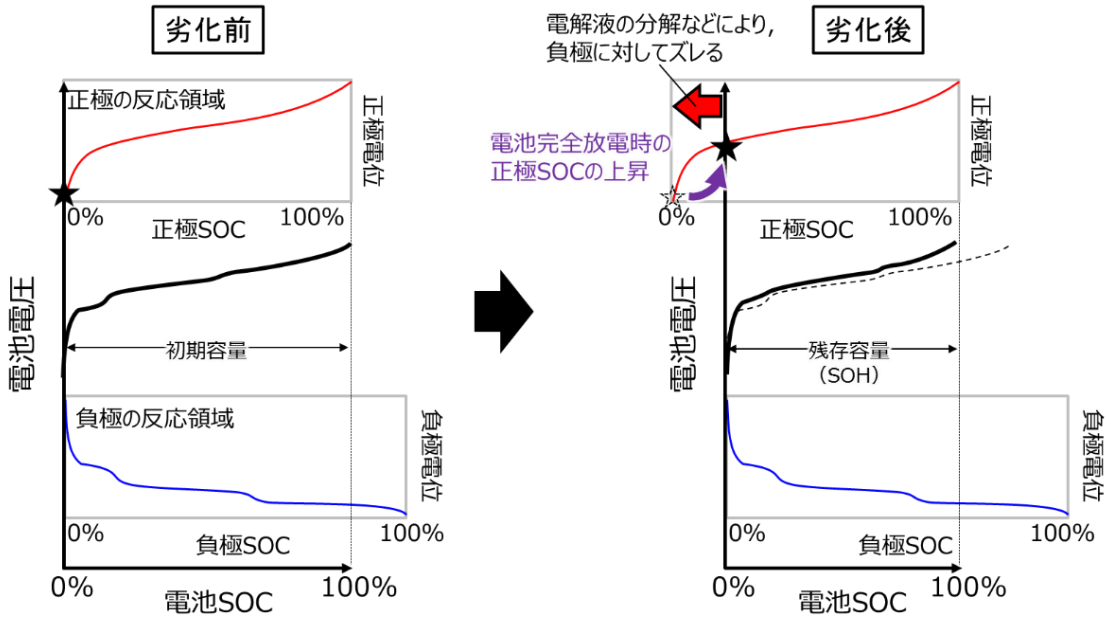


Fig. 3　LIBの劣化メカニズム（正極と負極の反応領域のズレ）と電池完全放電時の正極SOCの変化

謝辞

本調査および新しい劣化診断技術の開発は JSPS 科研費 JP20K14729 の助成を受けたものである．関係各位へ謝意を表する．

参考文献

1) J. Vetter, et al.: Ageing mechanisms in lithium-ion batteries, J. Power Sources, Vol.147, p.269-281 （2005） doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.01.006
2) 電動車活用社会推進協議会: 電池性能見える化ガイドライン Ver 1.0 http://www.cev-pc.or.jp/xev_kyougikai/xev_pdf/xev_kyougikai_guideline_jp.pdf（参照 2022.9.9）
3) Tesla Battery Survey: https://docs.google.com/forms/d/e/1FAIpQLSfrteuONm9qylEh0lgLTu6FzP2qR8-3mHTt6e53849ombZ03w/viewform https://docs.google.com/spreadsheets/d/1c3m9wqlxPBo8ziDYVm5cHRzNCHZbtI_2vVhlXksX9Jc/edit#gid=657708069 （参照 2022年9月9日）
4) 森田 朋和ら: 内部状態の推定により電池の健全性を可視化する充電曲線解析法, 東芝レビュー, Vol. 68, No. 10, p. 54-57 （2013） https://www.global.toshiba/content/dam/toshiba/migration/corp/techReviewAssets/tech/review/2013/10/68_10pdf/f07.pdf（参照 2022年9月9日）
5) Z. Wang, et al.: State of health estimation of lithium-ion batteries based on the constant voltage charging curve, Energy, Vol. 167, p. 661-669 （2019） doi: 10.1016/j.energy.2018.11.008
6) 報告書: バッテリーリユースのグレーディング技術実証（直流法による高速グレーディング（劣化診断）技術検証）, https://www.mitsubishi-motors.com/jp/sustainability/environment/recyclelow/pdf/DC_Method_detail.pdf （参照 2022.9.9）
7) 山本 幸洋ら: 電力系統用蓄電池システムの健全性評価手法, 東芝レビュー, Vol.73, No.6, p. 46-50 （2018） https://www.global.toshiba/content/dam/toshiba/migration/corp/techReviewAssets/tech/review/2018/06/73_06pdf/f01.pdf（参照 2022年9月9日）
8) 岡田 修平ら: リチウムイオン電池の劣化診断技術の開発, 横河技報, Vol.56, No.2, p. 27-30 （2013） https://web-material3.yokogawa.com/19/13319/tabs/rd-tr-r05602-007.jp.pdf（参照 2022.9.9）
9) 横島 時彦ら: 矩形波インピーダンス測定法の開発と電気化学デバイスへの応用, 表面技術, 72巻, 9号, p. 467-474 （2021） doi: 10.4139/sfj.72.467
10) 小山 昇ら: 高速パルスおよび交流インピーダンス測定による市販電池の劣化状態診断法の開発, 電気化学, 89巻, 2号, p.107-118 （2021） doi: 10.5796/denkikagaku.21-FE0012
11) 報告書: バッテリーリユースのグレーディング技術実証（交流インピーダンス法による高速グレーディング（劣化診断）技術検証）, https://www.mitsubishi-motors.com/jp/sustainability/environment/recyclelow/pdf/AC_Method_detail.pdf （参照 2022.9.9）
12) K. Ando, et al.: Degradation Diagnosis of Lithium-ion Batteries with a $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ and $LiMn_2O_4$ Blended Cathode Using dV/dQ Curve Analysis, J. Power Sources, Vol.390, p. 278-285 （2018） doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.04.043
13) 安藤 慧佑（100%）, 「二次電池の劣化診断方法」, 特願2022-088016, 2022年5月30日出願.