

交流インピーダンス法および位相検波法による鉛蓄電池の 内部インピーダンスの測定

Measurements of Impedance of Lead-Acid Batteries by AC Impedance Method and Phase Detection Method

加地 啓太¹, 小野 和雄¹, 渡辺 健二², 坂田 博¹

Keita Kaji¹, Kazuo ONO¹, Kenji Watanabe², Hiroshi Sakata¹

abstract : Lead-acid batteries have potentiality of storage equipments for small-scale electricity, for examples, from electric vehicles to smart houses and communities, since they are low cost and can supply high surge currents. We have measured the impedances of lead acid batteries which are expected to characterize the capacity of batteries such as the SOC (State Of Charge)and the SOH (State Of Health). Impedances of batteries have been measured by the assembled measurement system for the AC impedance method and the phase detection method under constant resistance discharging and normal charging conditions.

keywords : Lead-Acid Battery, Impedance, AC Impedance Method, Phase Detection Method, Battery Management System

1 はじめに

二次電池は電気自動車の電源としての機能だけでなく、分散型電源における蓄電装置としての役割も大いに期待されている。二次電池を安全かつ効率的に使用するためには、電池の状態をモニタリングし、その状態に応じて最適に制御することにより二次電池を最適に使用するBMS(Battery Management System)と呼ばれる技術が必要と考えられている⁽¹⁾。

鉛蓄電池はエネルギー密度や、パワー密度ではリチウム電池など新しい二次電池に劣るが、安全性や価格の面で優れており、希少価値を有する金属を使う必要がないこと、鉛のリサイクルシステムも確立されていることなど優れた点を持っている。現在、鉛蓄電池はエンジン始動用バッテリーから電動車両用ディープサイクルバッテリー、バッテリーフォークリフト専用のバッテリーまで多様なものが作られている。電気自動車の電源としてはエネルギー対重量、電力密度対重量に問題がある。しかし、停電発生時に電力を必要とする場合、あるいは、分散型の電力システムを考える場合、据え置き型の大型電池として鉛蓄電池が使われる可能性は高いと思われる。たとえば、太陽光、風力、潮流など自然エネルギーによる小規模な発電による電気エネルギーを蓄えるシステムとしても有望視されている⁽²⁾。

電池の起電力は電気化学反応によるものであり、電池の充電状態や劣化状態は電氣的に測定することはできないと考えられている。二次電池は繰り返し充放電を行うことができるが、繰り返し充放電することに

¹ 愛媛大学大学院理工学研究科 電子情報工学専攻 電気電子工学コース
Graduate School of Science and Engineering, Ehime University

² 愛媛大学工学部アドバイザー
Academic advisor of Faculty of Engineering, Ehime University

原稿受理 平成 24 年 10 月 31 日

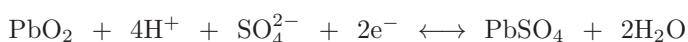
よりその性能は劣化してくる。鉛蓄電池の劣化原因は、繰り返し充放電による極板の劣化やサルフェーションによる結晶化などの他に、放電による有効反応活物質の減少や電解液である希硫酸の濃度低下によるものが知られている。このような原因により内部インピーダンスは上昇することが知られており、鉛蓄電池の充電状態あるいは電池残量 (SOC : State Of Charge) および劣化状態 (SOH : State Of Health) は内部インピーダンスと相関性が高いものと考えられている。

直流あるいは過渡的な応答による測定法として、カレントインターラプタ法、放電 I-V 法などが、また、交流測定法として、特定周波数での測定、コイルコイルプロット法などが提案されている^{(3),(4)}。本研究では2つの方法により電池の内部インピーダンスを測定した。鉛蓄電池はそれ自体が直流電源であるため、テスタなどの直流電圧降下を検出して抵抗値を算出しているものでは原理上測定不可能である。そこで、1つ目の方法では、交流定電流を鉛蓄電池に流し、交流電圧降下を測定する交流インピーダンス法と呼ばれる手法を用いて、内部インピーダンスの測定を行うシステムを試作した^{(5),(6)}。2つ目の方法として、交流定電流を鉛蓄電池に流し、入力と同相の電圧と90度位相が異なる電圧を測定することにより複素インピーダンスを測定するシステムを試作した⁽⁷⁾。この測定法を仮に本稿では位相検波法とよぶことにする。インピーダンスの測定器は市販されているが、鉛蓄電池に比べると遙かに高価であり、本研究では安価な鉛蓄電池のBMSの構築を目指して自作することにした。

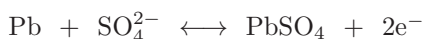
2 鉛蓄電池の内部インピーダンスと電池残量および劣化状態

化学電池の起電力は電気化学的平衡状態にある電極の電位差で決まり、鉛蓄電池では約2Vである。自動車用の鉛蓄電池の場合、このような起電力を持つ化学セルを6セル直列に接続して12V、あるいは、12セルを接続して24Vのバッテリーとして使用する。ここでは、まず、鉛電池の放電特性を簡単に紹介する。鉛蓄電池の各電極および全体の反応式を以下に示す。

正極



負極



全体



鉛蓄電池の電極板は、通常多孔質の酸化鉛 (PbO₂) を用いている。電極を多孔質にすることにより化学反応面積を増やすことができ、バッテリー容量を増加させることができるからである。鉛蓄電池を放電させると電極に硫酸鉛 (PbSO₄) が電極表面に生じるが、何度の充放電を繰り返す内に硫酸鉛の結晶が電極表面を覆うようになる。大きな硫酸鉛の結晶は活物質として働くことはなく、蓄電池の性能を劣化させることになる。この現象をサルフェーション (sulfation) という。

二次電池の充電状態 SOC および劣化状態 SOH は次のように定義されている。

$$\text{充電状態 SOC} = \frac{\text{残容量}}{\text{満充電容量}} \quad (1)$$

$$\text{劣化状態 SOH} = \frac{\text{満充電容量}}{\text{設計容量}} \quad (2)$$

満充電容量は充放電を繰り返す内に減少する。電池を燃料タンクにたとえると、充電状態 SOC は燃料タンク内の残量を表す量であり、SOH は電池を使用していくうちに燃料タンクの容量が小さくなっていくことを表す量である。なお、鉛電池の性能推定にあたっては、充電状態と劣化状態とを区別して考える必要がある。

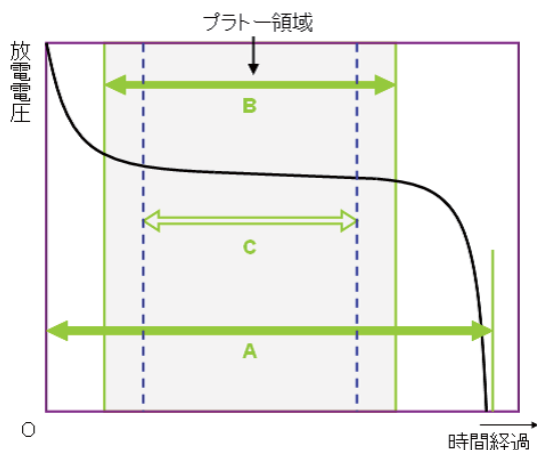


図 1: 鉛蓄電池の放電電圧特性.

図 1 は縦軸を放電電圧，横軸を時間として，二次電池を満充電から一定電流で使い始め，完全にカラになるまで使い切るまでの時間経過と放電電圧の関係をイメージとして示したものである．A のように満充電から使い始めると，最初は高い電圧を取り出せるが，電圧の降下が続き，なかなか電圧が安定しない．その後，わずかに電圧を下げながら動作が安定している状態が続く，これをプラトー領域と呼ぶ．満充電状態から電池を使い始めると，あるところからプラトー領域に入る．そして，電池の残量が少なくなると，プラトー領域を抜け，その後は急激に電圧が下降し，電池性能として保証されている，あるいは表示されている電圧での放電ができなくなる．この状態になるとバッテリー切れの状態となる⁽³⁾．

3 内部インピーダンス測定法

二次電池の内部インピーダンスの測定法には色々な方法が提案されている．最近でも，パルス充放電特性の測定から内部インピーダンスを求め鉛蓄電池の劣化判定法に使う方法などが提案されている⁽⁴⁾．本研究では，鉛蓄電池の残容量や健全度を推定することを目的として電池の内部インピーダンスを測定することを試みた．

鉛蓄電池の内部インピーダンスの等価回路を図 2 に，そして，Cole-Cole プロットを図 3 に示す⁽⁸⁾．等価回路は液抵抗，電荷移動抵抗，電気二重層容量で構成されるが，この容量成分の働きにより，インピーダンスが交流定電流の周波数に依存する．そこで本研究では，この内部インピーダンスの測定方法として，3つの周波数を用いた測定および，位相検出による測定を提案し，実際に回路を構成し，鉛蓄電池の充放電による内部インピーダンスの変化を測定した．構成した内部インピーダンス測定回路を Fig.2 に示す．交流定電流回路より 3 種類の周波数 (2kHz または 10kHz, 1kHz, 200Hz) の定電流を順に鉛蓄電池に流し，差動アンプにて交流の電圧降下のみを検出する．差動アンプの出力からそれぞれの周波数での内部インピーダンスの絶対値を求めることができる．さらに，1kHz 時の差動アンプ出力を位相検波信号発生回路より出力される 90 度の位相差を持った 2 つの矩形波と乗算器により掛け合わせ，その後 LPF で積分することにより 1kHz 時の内部インピーダンスの実部と虚部に比例した直流出力が得られる．

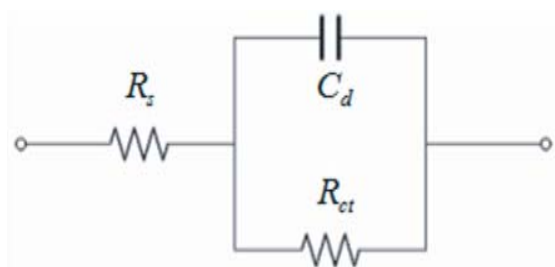


図 2: 鉛蓄電池の等価回路.

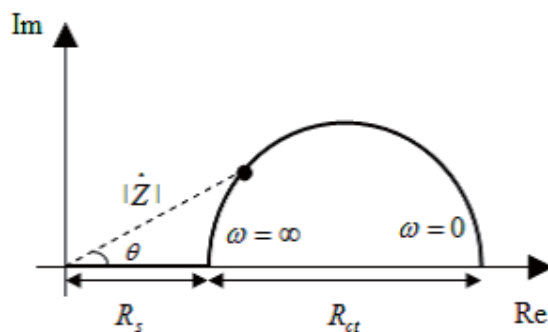


図 3: Cole-Cole プロット.

3.1 交流インピーダンス法

この方法では、異なる周波数でインピーダンスの絶対値を測定する。電池の内部インピーダンスを最も簡単な等価回路で表すと図1のようになる。この回路の抵抗および静電容量を測定するには3つの周波数におけるインピーダンスの絶対値の測定で足りる。

各周波数 ω_1 , ω_2 および ω_3 におけるインピーダンスの絶対値が、それぞれ、 $|Z_1|$, $|Z_2|$ および $|Z_3|$ であったとする。インピーダンスの絶対値 $|Z_i|$ ($i = 1, 2, 3$) は、次式で与えられる。

$$|Z_i|^2 = \left(R_s + \frac{R_{ct}}{1 + \omega_i^2 C_d^2 R_{ct}^2} \right)^2 + \left(\frac{\omega_i C_d R_{ct}^2}{1 + \omega_i^2 C_d^2 R_{ct}^2} \right)^2 \quad (3)$$

図2の回路では虚数部の絶対値が最大になる周波数が存在する。この各周波数を仮に、 ω_0 とおくと、

$$\omega_0^2 = \frac{1}{C_d^2 R_{ct}^2} \quad (4)$$

である。図3では、 ω_0 を黒点で示してある。この結果を用いると式(3)は次のようになる。

$$R_{ct}^2 + 2R_s R_{ct} + (R_s^2 - |Z_i|^2) \left(1 + \frac{\omega_i^2}{\omega_0^2} \right) = 0 \quad (5)$$

3つの測定値の内任意の2つを使えば、 R_{ct} を消去することができる。たとえば、各周波数 ω_1 と ω_2 の測定値を使った場合、 R_s は次のように求まる。

$$R_s^2 = \frac{1}{\omega_1^2 - \omega_2^2} \{ |Z_1|^2 (\omega_1^2 + \omega_0^2) - |Z_2|^2 (\omega_2^2 + \omega_0^2) \} \quad (6)$$

この式は未知数である ω_0 を含んでいるが、 ω_0 は式(5)を3つの周波数に対して用いて、 R_s および R_{ct} を消去することにより求まる。

$$\omega_0^2 = \frac{\omega_1^2 (\omega_2^2 - \omega_3^2) |Z_1|^2 + \omega_2^2 (\omega_3^2 - \omega_1^2) |Z_2|^2 + \omega_3^2 (\omega_1^2 - \omega_2^2) |Z_3|^2}{-(\omega_2^2 - \omega_3^2) |Z_1|^2 - (\omega_3^2 - \omega_1^2) |Z_2|^2 + (\omega_1^2 - \omega_2^2) |Z_3|^2} \quad (7)$$

電荷移動抵抗 R_{ct} は式(5)の二次方程式の正の解を求めることにより求めることができる。

$$R_{ct} = -R_s + \sqrt{|Z_1|^2 \left(1 + \frac{\omega_1^2}{\omega_0^2} \right) - \frac{\omega_1^2}{\omega_0^2} R_s^2} \quad (8)$$

また、電気二重層コンデンサの容量 C_d は式(4)から

$$C_d = \frac{1}{\omega_0 R_{ct}} \quad (9)$$

と求まる。

以上のように、3つの周波数におけるインピーダンスの絶対値の測定結果から、等価回路の抵抗 R_s および R_{ct} と静電容量 C_d が求まる。

3.2 位相検波法

交流4端子法の原理を用いて、交流定電流を鉛蓄電池に流し、交流電圧を検出すると、内部インピーダンスの容量成分の働きにより、電圧と電流の間に位相差が発生する。今、鉛蓄電池に流す交流定電流を $i = \sqrt{2}I \sin \omega t$ 、鉛蓄電池の内部インピーダンスを \dot{Z} 、内部インピーダンスの実部を R 、虚部を X 、位相差を θ とおくと

$$\dot{Z} = Z e^{j\theta} = \sqrt{R^2 + X^2} (\cos \theta + j \sin \theta), \quad \theta = \arctan(R/X) \quad (10)$$

が成り立つ。電流の位相を基準にとると、複素数で表した場合 $\dot{I} = I$ となる。検出される交流電圧は

$$\dot{V} = \dot{Z}I \quad (11)$$

と表され、電流の位相から θ だけずれることから電圧の瞬時値は

$$v = \sqrt{2}V \sin(\omega t + \theta) \quad (12)$$

と表すことができる。次に、検出した交流電圧に、交流定電流と同相の矩形波 v_a と 90 度遅れの矩形波 v_b をそれぞれ乗算器により掛け合わせる。矩形波はフーリエ級数展開により正弦波の重ね合わせで表現することができたため、 v_a と v_b とは、矩形波の振幅を A とすると以下の式のようなになる。

$$v_a = \frac{4A}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \sin n\omega t, \quad v_b = -\frac{4A}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \cos n\omega t \quad (13)$$

ここで、検出電圧の瞬時値と矩形波を掛け合わせ、低域透過フィルタを通すと、検出電圧の実数部 V_R と虚数部 V_X が直流成分として得られる。

$$V_R = \frac{2VA}{\pi} \cos \theta, \quad V_X = -\frac{2VA}{\pi} \sin \theta \quad (14)$$

検出電圧 V と位相差 θ は

$$V = \frac{\pi}{2A} \sqrt{V_R^2 + V_X^2}, \quad \theta = -\arctan \frac{V_R}{V_X} \quad (15)$$

と求めることができる。式 (10) から、インピーダンスの絶対値 $|Z|$ 、インピーダンスの実数部 R および虚数部 X は次のように求めることができる。

$$|Z| = \frac{V}{I}, \quad R = \frac{V}{I} \cos \theta, \quad X = \frac{X}{I} \sin \theta \quad (16)$$

4 内部インピーダンス測定装置の試作

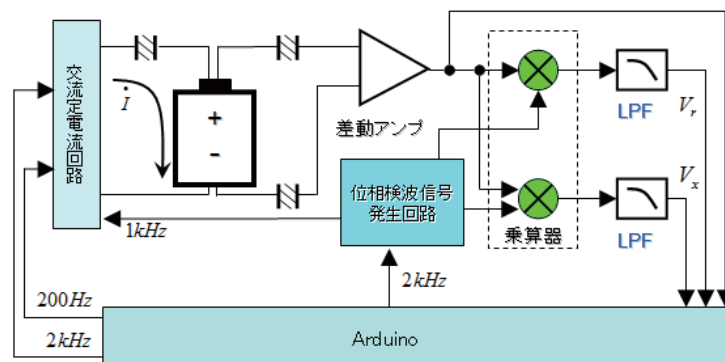


図 4: 内部インピーダンス測定回路。

鉛蓄電池の内部インピーダンスを放電および充電過程で測定するためには、数時間から半日程度の時間を要する。そこで、自動的にデータを収集するための回路を作製することにした。データは電圧に変換し、マイクロコンピュータを搭載した Arduino 基板を介してパーソナルコンピュータ (PC) に取り込んだ。Arduino とは、Atmel 社の AVR マイコンであり、入出力ポートを実装した基板と、C/C++ をベースとした Arduino 言語による開発環境から構成されるオープンソースハードウェアで、USB 経由で PC との書き込み、通信が可能である。なお、AD 変換器は Arduino 内蔵のものを使用しており、分解能は 10bit である。

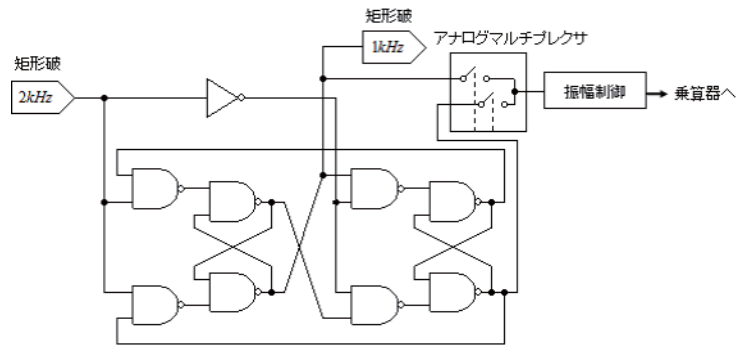


図 5: 位相検波信号発生回路.

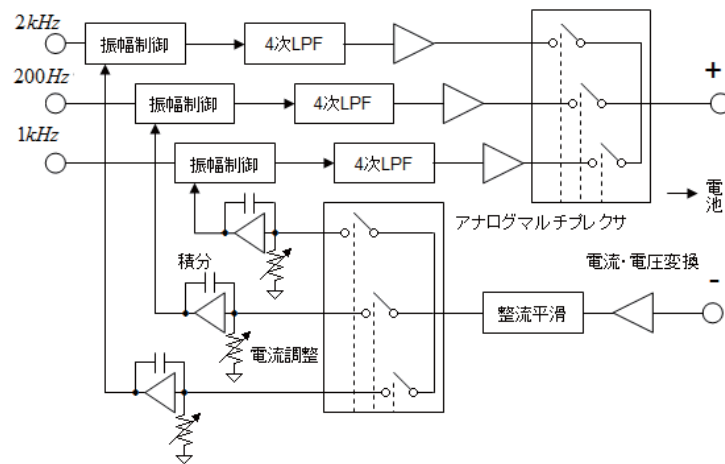


図 6: 周波数切り替え式交流定電流回路.

鉛蓄電池の充放電に伴う内部インピーダンスの測定には図 4 に示す回路を用いた. 放電実験で用いた固定負荷は 4Ω , 充電実験での充電終了電圧を 13.5V, 充電電流を電池容量 8AH の鉛蓄電池で 1A, 2.6AH の電池で 0.5A に設定し, 電池電圧, 負荷および充電電流, 内部インピーダンスによる交流電圧降下, 内部インピーダンスのそれぞれ実部と虚部に対応した直流電圧, 電池の表面温度を測定し, Arduino でモニタリングを行った. なお, 負荷及び充電電流の測定には, 電流センサ ACS712, 電池の表面温度測定には温度センサ LM35 を用いた. 実験では, 2.6AH および 8AH の新品鉛蓄電池, 8AH の寿命に近い鉛蓄電池の 3 種類の電池に対して同様の実験を三回ずつ行い, 容量や劣化度の違いによる内部インピーダンスの変化も比較した.

図 4 の位相信号発生回路および交流低電流回路は, それぞれ, 図 5 および 6 に示すように, アナログマルチプレクサを用いて切り替えることができるようにしてある.

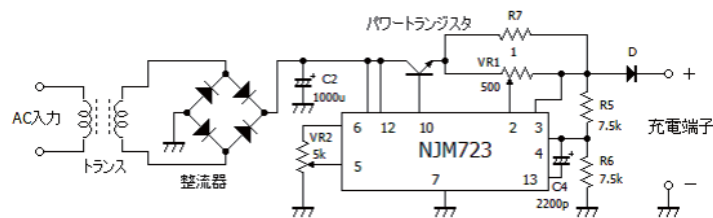


図 7: 鉛蓄電池用充電回路.

高精度電源レギュレータ NJM723 を用いて図 7 に示す鉛蓄電池用充電回路を構成した. NJM723 は設定電圧で動作できない場合, 電流を制限するという特徴がある. そこで, 電圧動作の設定電圧を充電終了電圧に設定することで, 充電終了まで定電流充電を行い, 満充電後は定電圧動作に切り替わり, 満充電状態を常

に保つことができる。具体的には、無負荷の状態では VR2 を調整し、充電端子電圧を充電終了電圧に設定する。その後、電池を充電端子につなぎ VR1 で充電電流を調整する。実際に製作した、内部インピーダンス測定回路の写真を図 8 に示す。左手前の基板がインピーダンス測定回路であり、右手前の基板は鉛蓄電池の充電回路である。左奥の基板はこれら回路の電源であり、右奥に鉛蓄電池を置いてある。中央の小さな青色の基板が Arduino 基板であり、パソコンから USB を介して電力は供給されている。

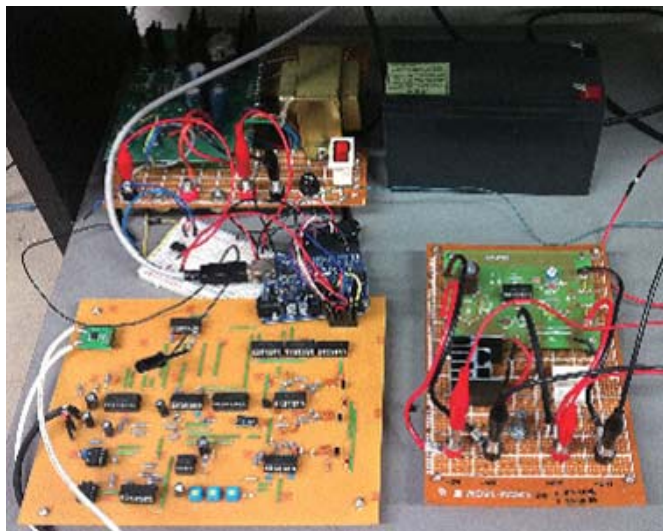


図 8: 試作したインピーダンス測定回路。

5 測定結果

本研究では、交流インピーダンス法と位相検波法の 2 つの方法により鉛蓄電池のインピーダンスを検討した。まず、交流インピーダンス法による結果を示す。後の測定とは異なり、ここで示すのは、周波数が 500Hz, 1kHz, 10kHz の正弦波交流に対する測定結果である。

交流インピーダンス法により 8AH の鉛蓄電池に対する内部インピーダンスの変化を図 9 に示す。測定では、 4Ω の定抵抗負荷を接続し、500Hz, 1kHz, 10kHz の正弦波交流に対するインピーダンスを測定した。図 10 には、図 2 の等価回路を仮定し、液抵抗 R_s 、電荷移動抵抗 R_{ct} および電気二重層容量 C_d を求めた結果を示す。液抵抗 R_s の値は小さいので、右軸に目盛りを示してある。

電池残量 SOC が小さくなると、電荷移動抵抗 R_{ct} は大きくなること、逆に、電気二重層容量 C_d は小さくなることがわかった。周波数が高くなると、図 2 の等価回路のインピーダンスは液抵抗 R_s にほぼ等しくなる。その結果、図 9 の 10kHz のインピーダンスから予想されるように、液抵抗は電荷移動抵抗に比べ小さく、また、電池の SOC に対する変化も小さいことがわかった。電解液の濃度が低下してもイオン伝導率はそれほど低下しないこと、したがって液抵抗成分は大きく増大しないとみなすことができる。それゆえ、インピーダンスの絶対値はほぼ電荷移動抵抗 R_{ct} と電気二重層容量 C_d から決まること、これら抵抗と容量は、電池残量 SOC が小さくなるといずれもインピーダンスが高くなるように変化することがわかる。なお、虚数部が最も大きくなる周波数 $f_0 = \omega_0/2\pi$ は放電開始の 1 220Hz から負荷を切り離れたときの 916Hz まで変化した。

交流インピーダンス法と位相検波法による測定結果を検討する。この測定では 2.6AH と 8AH の新品の鉛蓄電池と 8AH のかなり劣化した電池を用いた。

図 11 に 2.6AH の新品の蓄電池について、電池電圧の低下に伴う各周波数での内部インピーダンスの変化を示す。負荷抵抗は 4Ω である。また 1kHz 時の内部インピーダンスの実部と虚部と、これらより求められる位相差 θ の変化を図 12 に示す。図 11 より、各周波数での内部インピーダンスの絶対値の変化は、ほぼ重なり、残容量が低下するにつれ、徐々に差が広がっている。これは、図 2 の Cole-Cole プロットで考えると、

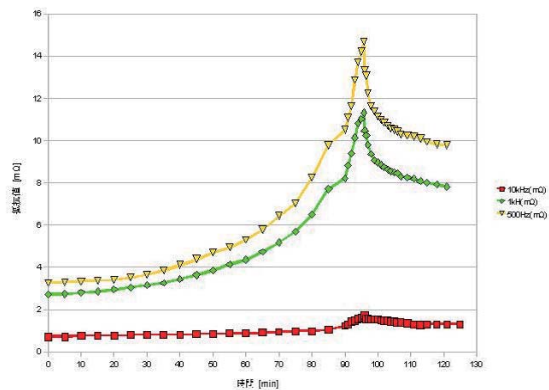


図 9: 交流インピーダンス法によるインピーダンス (8AH 鉛蓄電池).

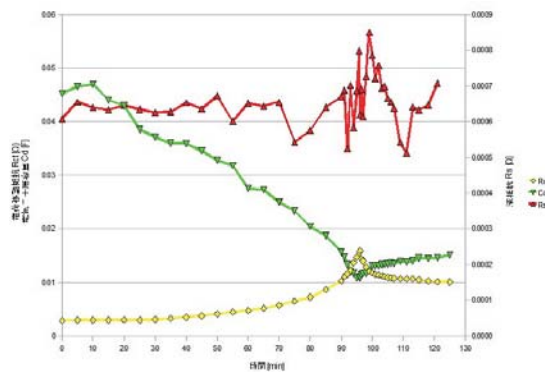


図 10: 交流インピーダンス法による R_s , R_{ct} および C_d (8AH 鉛蓄電池).

半円の直径である電荷移動抵抗の値が上昇したため、Cole-Cole プロットにおける半円が大きくなり、位相角 θ も大きくなったものと考えられる。また、図 12 において、内部インピーダンスの実部と虚部は、残容量の低下に伴って、ともに上昇しており、位相差も大きくなっている。この理由として有効反応活物質質量および有効反応活物質面積の減少による電荷移動抵抗の増大と電気二重層容量の減少が挙げられる。

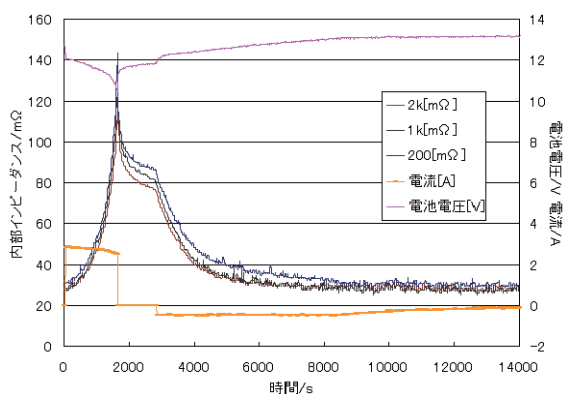


図 11: 内部インピーダンス (2.6AH 新品鉛蓄電池).

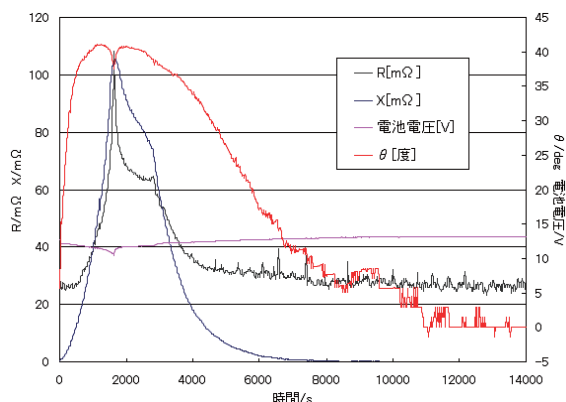


図 12: 位相検波 (2.6AH 新品鉛蓄電池).

図 13 に、放電中の各内部インピーダンス値と、位相、電池電圧の変化を示す。同様に 8AH の新品鉛蓄電池の実験結果を図 14, 15 および 16 に、8AH に示す。劣化した鉛蓄電池の実験結果を図 17, 18 および 19 に示す。

図 11 から 16 より、新品の鉛蓄電池では、各周波数での内部インピーダンスの絶対値の変化は、ほぼ重なり、残容量が低下するにつれ、徐々に差が広がっている。これは放電に伴って、電荷移動抵抗の値が上昇し、半円が大きくなったためと考えられる。また、劣化した鉛蓄電池では、各周波数での内部インピーダンスの大きさの差は、新品時に比べ広がっている。これは、劣化に伴って、電池の容量が低下し、極板の有効反応活物質質量および面積が低下した状態であること、電荷移動抵抗が上昇したこと、また、電気二重層容量が減少したことが原因と考えられる。劣化した電池では、満充電時において、周波数に対する内部インピーダンスの依存性が高いと言える。インピーダンスの実部と虚部は、残容量の低下に伴って、ともに上昇しており、位相差も大きくなっている。この理由として有効反応活物質質量および有効反応活物質面積の減少による電荷移動抵抗の増大と電気二重層容量の減少が挙げられる。図 5.14 においては、内部インピーダンスの実部と虚部が放電に伴ってともに上昇する点では新品の電池と同じであるが、虚部成分の変化が 11.7V 付近で緩やかになったことで、その点を境に位相差が小さくなっている。この理由として、劣化した鉛蓄電池の極板表面には充電した状態でも既にサルフェーションが形成されており、有効反応活物

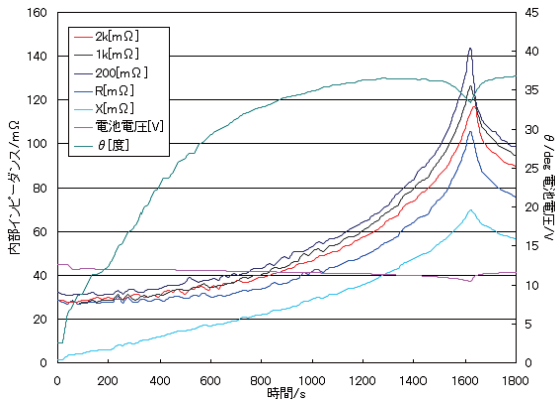


図 13: 放電時の変化 (2.6AH 新品鉛蓄電池).

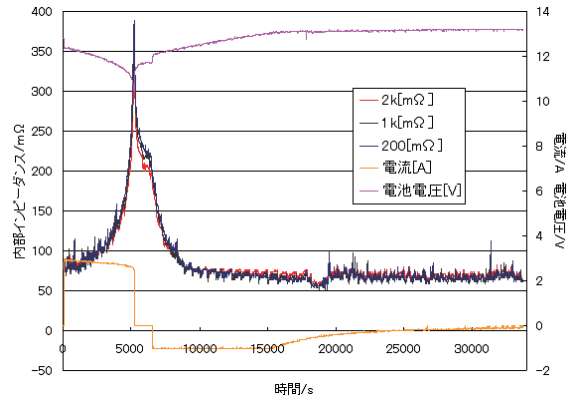


図 14: 内部インピーダンス (8AH 新品鉛蓄電池).

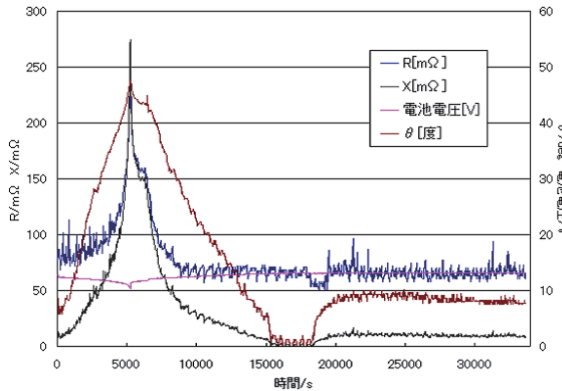


図 15: 位相検波 (8AH 新品鉛蓄電池).

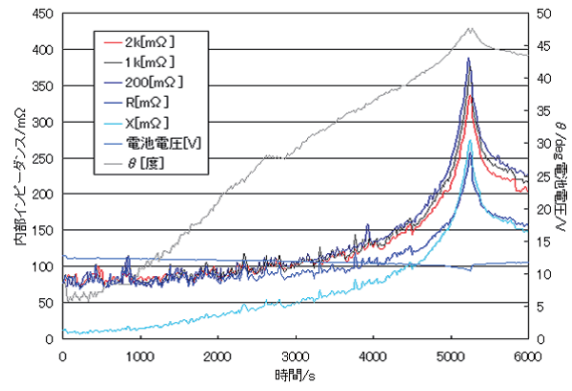


図 16: 放電時の変化 (8AH 新品鉛蓄電池).

質量および有効反応活物質面積の減少がそれ以上進まなくなったことで、極板と電解液の界面の電気二重層における電荷移動抵抗と、電気二重層容量の値が上昇しなくなったことが挙げられる。

複素インピーダンスの位相の変化を見ると、放電時は、すべての電池で 11.7V 付近まで直線的に変化しており、また充電時にも 11.7V 付近から虚部が 0 近くになるまで直線的に変化していることがわかる。図 20 は 2.6Ah 新品鉛蓄電池の位相検波の結果を複素平面上にプロットしたものである。この図から、新品の電池では放電と充電の過程で内部インピーダンスの実部と虚部は同様の相関を持つと考えられる。

鉛蓄電池は、プラトー領域で使用する場合、硫酸濃度 (電解液の比重で表される。) と電池の開放電圧 E との間に近似的に $E \approx 0.85 + S_{20}$ の関係がある。ここで、 S_{20} は摂氏 20 度における希硫酸の比重である。残容量が 0 となる時、電解液の比重が 1.1 程度となり、このときの起電力は $E \approx 1.95$ V となる。セルを 6 つ直列に接続すると 11.7 V となる。つまり放電時に 11.7 V を下回るとプラトー領域を超えるため過放電となり、電解液での変化と電気二重層での変化が比例関係でなくなったと考えられる。

6 まとめ

本研究では、2 種類の鉛蓄電池内部インピーダンス測定回路を製作し、充放電における内部インピーダンスの変化を測定した。位相検波を用いた内部インピーダンス測定により、内部インピーダンスを実部と虚部にかけて測定することにより位相差を求めた。

図 2 の等価回路を仮定し、インピーダンスの絶対値を 3 つの周波数で測定すると、液抵抗 R_s 、電荷移動抵抗 R_{ct} および電気二重層容量 C_d を求めることができた。その結果、液抵抗 R_s は電荷移動抵抗 R_{ct} に比べ小さく、また、電池の SOC に対する変化も小さいことがわかった。電解液の濃度が低下してもイオン伝導率はそれほど低下しないこと、したがって液抵抗成分は大きく増大しないとみなすことができる。それゆ

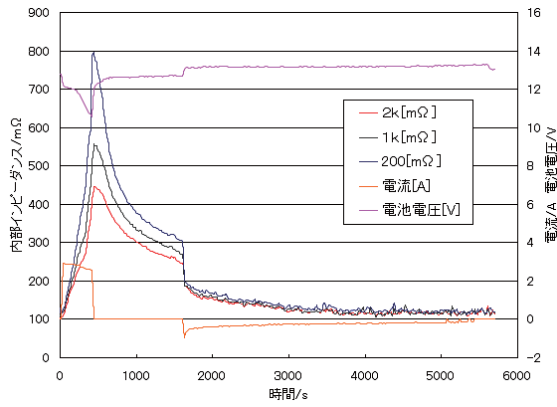


図 17: 内部インピーダンス (8AH 劣化鉛蓄電池).

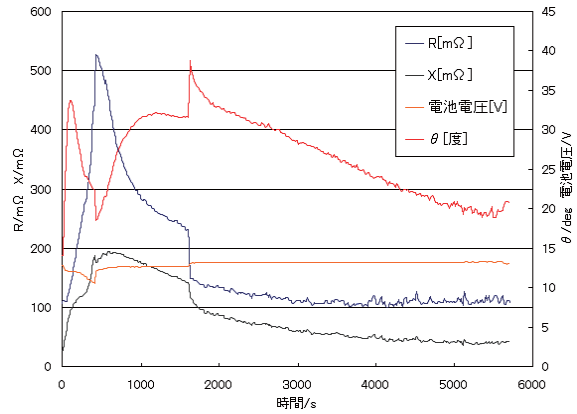


図 18: 位相検波 (8AH 劣化鉛蓄電池).

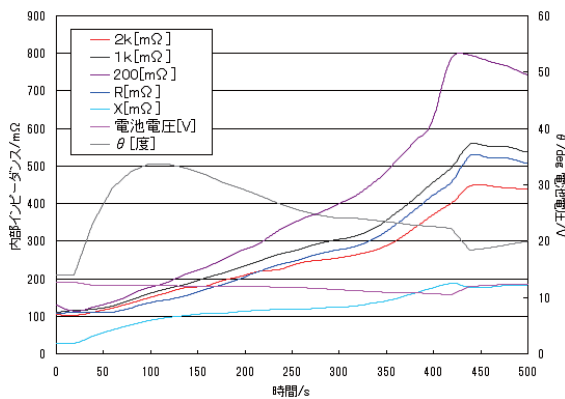


図 19: 放電時の変化 (8AH 劣化鉛蓄電池).

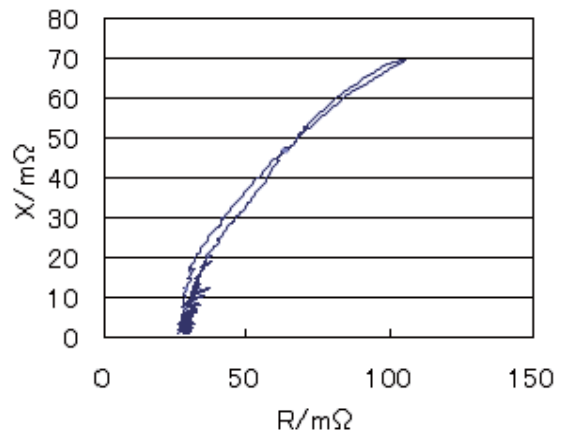


図 20: 複素平面上での内部インピーダンス (2.6AH 新品鉛蓄電池).

え、インピーダンスの絶対値はほぼ電荷移動抵抗 R_{ct} と電気二重層容量 C_d から決まること、これら抵抗と容量は、電池残量 SOC が小さくなるといずれもインピーダンスが高くなるように変化することがわかる。

位相検波法による測定では、各周波数での内部インピーダンスの絶対値の変化は、ほぼ重なり、残容量が低下するにつれ、徐々に差が広がっている。内部インピーダンスの実部と虚部は、残容量の低下に伴って、ともに上昇しており、位相差も大きくなっている。この理由として有効反応活物質量および有効反応活物質量面積の減少による電荷移動抵抗の増大と電気二重層容量の減少が挙げられる。

また、劣化した鉛蓄電池では、各周波数での内部インピーダンスの大きさの差は、新品時に比べ広がっている。これは、劣化に伴って、電池の容量が低下し、極板の有効反応活物質量および面積が低下した状態であること、電荷移動抵抗が上昇したこと、また、電気二重層容量が減少したことが原因と考えられる。劣化した電池では、満充電時において、周波数に対する内部インピーダンスの依存性が高いと言える。

複素インピーダンスの位相は放電に伴ってゆるやかに増大していくことから、残容量の推定に適用できると考えられる。

今後の課題としては、残容量および劣化度との関係を推定するために、より多くの二次電池の内部インピーダンス測定を行うこと、鉛蓄電池以外の二次電池での内部インピーダンスの変化を測定することがあげられる。また、電解液の比重が起電力にほぼ比例することから、電解液の比重を光学的な測定などにより、その場測定を行い電池の状態をモニタリングすることも興味ある課題と考えられる。このような基礎的な測定結果をもとに、二次電池の状態をモニタリングし、その状態に応じて最適に二次電池を制御する BMS を構築する必要がある。

謝辞

本研究は工学部拠点形成プロジェクトの援助を受けて行われた。また、Eco-tranS プロジェクトのメンバーには本研究に対して色々な援助と助言をいただいた。合わせて謝意を表す。また、図 9 および 10 の計算は平成 24 年度卒業研究生の田中悠介氏に協力いただいたことを記し謝意を表す。

参考文献

- (1) 電気化学会・電池技術委員会, 電池ハンドブック, オーム社, 2010.
- (2) 久米章友 他, 次世代バッテリーマネジメント技術の開発, マツダ技報, No.28, 2010.
- (3) 尾形努, 高野和夫, 河野勝, 吉田一樹, パルス充放電特性測定による鉛蓄電池の劣化判定法, 電子情報通信学科論文誌, B-I, **76-B-I**, 10, pp.719-726(1993-10).
- (4) 小澤昭弥, 櫻岡秀樹編著, 南繁行, 楊立, 大場好弘, 仁科辰夫, 立花和宏, 渡辺清人, 和田久, 関谷勝幸, 安藤佳潔, 香取洋治著, 最新鉛電池 低環境負荷技術と長寿命・再生技術, 日刊工業新聞社, 2010-03.
- (5) 板垣昌幸著, 電気化学インピーダンス法 第 2 版, 丸善出版, 2011-07.
- (6) 加地啓太, 松本和毅, 坂田博, 小野和雄, 渡邊健二, 戸井田秀基, Arduino 基板を用いた鉛蓄電池のモニタリングシステムの試作, 2010 年情報映像メディア学会年次大会コンシューマエレクトロニクス部門, 2010-09.
- (7) 加地啓太, 松本和毅, 坂田博, 小野和雄, 渡邊健二, 戸井田秀基, Arduino 基板を用いた鉛蓄電池の内部インピーダンスのモニタリング, 平成 22 年電気関係学会四国支部連合大会パワーエレクトロニクス部門, 2010-09.
- (8) 加地啓太, 小野和雄, 渡邊健二, 位相検出による鉛蓄電池内部インピーダンス測定方法の検討, 平成 23 年度電気関係学会四国支部連合大会パワーエレクトロニクス部門, 2011-09.