

## 鉛蓄電池の内部インピーダンス計測 — 中古鉛蓄電池のリユースに向けた性能評価法開発 —

渡邊 真彦, 錠本 光照, 舟木 敬二\*,  
歌田 光典\*\*, 歌谷 昌弘, 中村 格芳

(平成23年10月5日受理)

### Internal Impedance Measurement of Lead Acid Batteries — Performance Evaluation Method of Used Lead Acid Batteries for Reusing —

Mahiko WATANABE, Mitsuteru JOMOTO, Keiji FUNAKI\*,  
Mitsunori UTADA\*\*, Masahiro UTATANI and Masayoshi NAKAMURA  
(Received October 5, 2011)

Expected life time of lead acid batteries used in relay station is 10~12 years but they are replaced to new batteries within 5~7 years due to increase of internal resistances. Because of this situation, many secondhand batteries still have capacities and reusable. As for the used lead acid batteries, they have quite different performances according to the operation situation in facilities. Therefore, when the reconditioning is processed, the method of diagnosing an appropriate performance is essential for using them. We propose the measurement of the impedance property based on the electric equivalent circuit models in addition to the conventional method such as load testing. The impedance measurement allows us to know which part changed into how much quantitatively. Furthermore, the performance change during reconditioning can be presumed easily from a step response if we use an appropriate circuit model.

**Keyword** : Lead Acid Battery, Reuse, Electric Equivalent Circuit Model, Internal Impedance Measurement, Step Response Measurement

---

\* 広島県立総合技術研究所 西部工業技術センター

\*\* 株式会社 西日本エイテック

産業用バッテリーの中で、特に施設用のバックアップ電源として利用されている鉛蓄電池は信頼性確保の為に比較的早期での取り替えが行われている。この過程で発生する中古品は期待寿命が10～12年程度のを5～7年程度で交換するため、実際にはまだかなり容量が残っている。これらの電池は再度充電を施し活性化することで容量が回復する物が多い事が知られているが利用履歴の違いにより性能は様々である。従って、活性化した鉛蓄電池の再利用を促進するには保証の意味を含め適切な性能評価が必須である。

我々は今回鉛蓄電池の内部状態の評価法の一つとして内部インピーダンス計測法について検討した結果、有効性を確認したのでこれについて報告する。また、実験的に得られたインピーダンス特性を適切な電気等価回路モデルに基づいて解析することで充放電等による活性化処理の進捗度合いを電池の構成部位毎にモニター出来る可能性や、ステップ応答を利用したより高速な性能評価法についても言及する。

## 1. はじめに

現在日本国内において、新品鉛蓄電池の販売は年間に約1000億円程度の市場規模を持つ<sup>1)</sup>。この傾向は過去10年以上ほとんど変化しておらず、鉛蓄電池が安定的に必要とされるデバイスであることを示している。とりわけ産業用バッテリーの中で通信用施設等におけるUPS（無停電電源装置）用途の電源には現在のところ鉛蓄電池以外に安全かつ安価に利用できる二次電池はまだ少ないのが現状である。試験的にリチウムイオン電池などを搭載した施設も出てきているが、これらの普及にはまだかなり長い期間が必要と思われる。

UPSを利用する施設では非常時における信頼性確保の為に、期待寿命が10～12年程度の鉛蓄電池を5～7年程度と比較的早期で取り替える場合が多い。この結果、実際にはまだかなり容量が残っている優秀な電池が多量に中古電池として放出されることになる。また、これらの中古鉛蓄電池は「適切な充電」を行う事で新品には若干劣るものの、ある程度まで性能が回復する物が多い事が知られている。ただ、充電方法が経験に基づくものばかりで何故性能が回復するのか明確でない上、性能を定量的に評価する手法が乏しい為ユーザの理解を得る事が難しく、中古品の大半はこれまでエネルギー的に損失の多いマテリアルリサイクルに回される事が多かった。

しかしながら、2011年3月11日に起きた未曾有の大震災では、蓄電設備を持たない再生可能エネルギー利用施設の脆弱性が浮き彫りになった事から大容量の蓄電施設を備えたメガソーラシステム計画等が急速に進められている<sup>2)</sup>。また無線局等の施設に関しても商用ラインと太陽光パネルおよび蓄電池の3つを組み合わせたトライブリッド方式のバックアップ手法に注目が集まっている<sup>3)</sup>。このように蓄電池は次世代のエネルギー利用を支える重要なデバイスとして認識されている。

本研究ではライフサイクルにおける環境負荷低減の観点から中古鉛蓄電池の再利用を出来る限り促進するために、充放電処理による活性化方法の効果を検証した。性能評価法としては周波数応答解析による動的インピーダンス計測法について検討を行い従来法に比べより詳細な情報が得られる可能性を見いだした。電極の観察および組成分析ならびに電解液の分析等は共同研究を行っている広島県立総合技術研究所 西部工業技術センターにて実施した。この結果筆者らは充放電による性能回復の主な原因について正極活物質の未利用部分の活性化によるものが大きいとの知見を得た<sup>4)</sup>。

これら一連の実験のうち、本稿では大学にて実施した充放電による中古鉛蓄電池の活性化実験な

らびに鉛蓄電池の内部インピーダンス計測の結果について報告を行う。また電気等価回路を利用した、より迅速な鉛蓄電池の性能評価法の可能性についても簡単に言及する。

## 2. 充放電シーケンスの調査

共同研究を行っている株式会社 西日本エイトックではS社の充放電装置を導入して自動車用中古バッテリーの活性化・販売を行っている。ある程度の効果があるようなので28Ah容量の自動車用鉛蓄電池を用いてこの装置の動作シーケンスを計測した。

図1はその結果であり、上段は端子電圧、下段は充放電電流を表わしている。初期の段階にて数回一時的な深い放電を行っている事が分かる。また、充電に関してはカットオフ電圧を約15V程度として多段階定電流充電を行っていることも分かった。これらの方法は特別な物ではなく一般的な充電法だが初期の深い放電が9A程度と比較的大きい特徴があった。

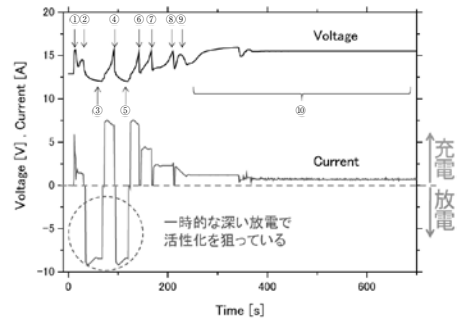


図1 充放電シーケンス

本研究ではこのパターンと同様に①～⑨の短時間の充放電および⑩の10時間率による定電流一定電圧充電の10ヶ所から成る充電シーケンスを作成して対象となる鉛蓄電池を処理し、その効果について検討を行った。

## 3. 実験対象

今回は基礎実験のため、同一メーカー、同一型式の自動車用鉛蓄電池（ライジングサン シェル製6セルタイプ、12V）について新品と劣化程度の違うものを合わせて5個用意した。また、劣化程度については受入れ時の内部インピーダンスと端子電圧の違いから判断した。内部インピーダンス及び端子電圧は現場で広く利用されているミリオームテスタ（HIOKI 3554）にて計測した。

表1は今回実験に利用したバッテリーの初期状態を示したものである。ここに、018番は新品で、その他は中古品である。劣化程度は019番が最も大きく、次いで020番となる。021番、022番については同程度の劣化をしていると考えられる。

表1 実験用バッテリーの初期状態

供試体記号	電解液比重	端子間電圧 [V]	端子間抵抗[mΩ]
018	1.28	12.72	9.7
019	1.09	10.58	1924
020	1.13	11.82	43.2
021	1.27	12.66	10.5
022	1.27	12.65	11.1

※グラフ内では、供試体記号の先頭にデータとの区別の為 BT を付している

## 4. 充放電実験結果

### 4.1. 充電実験結果(1)

一般的に鉛蓄電池の電極は容量を確保する為に、正極と負極は10枚程度が櫛状になっており、セパレータを介して互いをかみ合わせる形で電池を形成している。このような構造上の理由から、表

面に蓄積した電荷が電極内部まで化学反応を進行させるにはかなり時間がかかる事が知られている。放電後の鉛蓄電池では両極が絶縁物である硫酸鉛へと変化する為、充電時化学反応に寄与する電流が流れにくく特に充電初期では電極表面に電荷が蓄積する傾向がある。これにより電極電位は上昇し定電流充電を行おうとすると電源電圧が上昇するなど電流受入効率が著しく低下する事がある。このため、表面電荷を放電により強制的に抜き取る操作が良く行われるのだが、今回採用した充電シーケンスにおいても図1における③、⑤で放電を行いこの効果を狙っている物と思われる。

図2における4つのグラフは019を除く4個のバッテリーを上述のシーケンス①～⑨で充電した場合、深い放電③、⑤の前後即ち②、④、⑥における充電電圧の変化を示した物である。対象となる供試体記号は各グラフの右上に示した。なお、019については劣化がひどく短時間で終止電圧に達したためデータ取得が出来なかった。程度の差はあるが、どの鉛蓄電池についても放電の前に比べ、放電を行った後では端子電圧が低下し電流受入効率が向上している事が分かる。

この実験から深い放電は充電効率に影響を与えていることが推測される。ただし、活性化に関する効果の程度については今後更に実験を行い注意深く検討する必要があると考える。

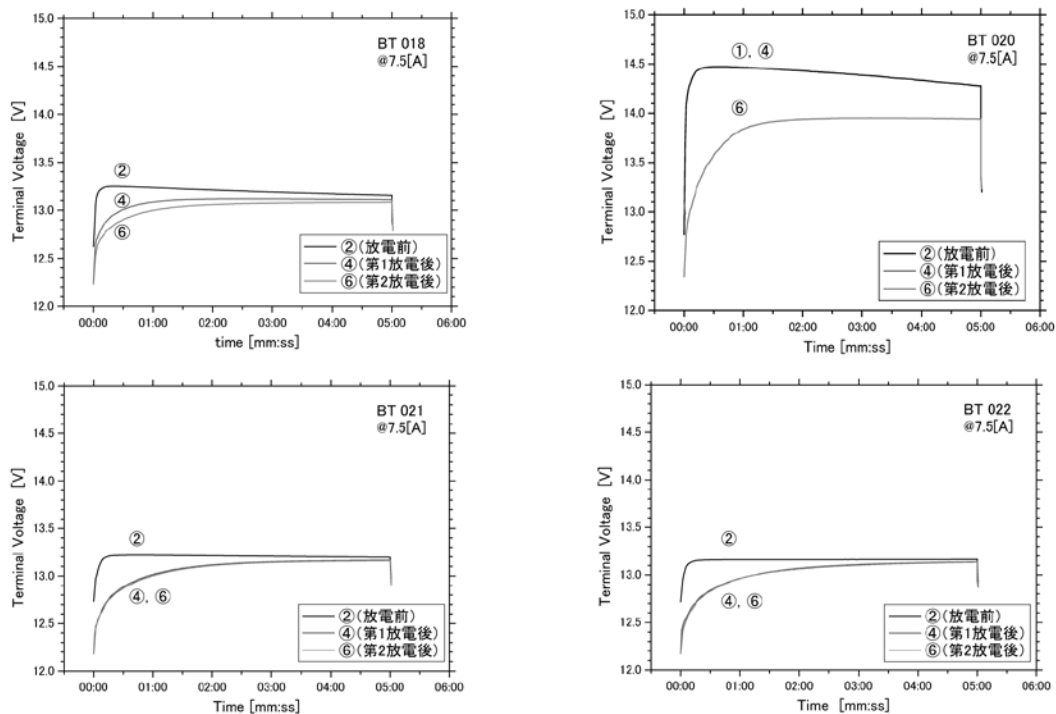


図2 放電前後における充電電圧の変化

#### 4.2. 充電実験結果(2)

図3は充電シーケンス⑩における長時間の定電流-定電圧充電時における端子電圧の変化である。018(新品)や程度の良い中古品では充電中に端子電圧はS字を描く様に滑らかに増加する。これに対し劣化の程度が酷い019については端子電圧が一度急上昇し、その後低下する。この原因は電極の劣化によって内部抵抗が非常に大きくなっていることや、初期の容量が非常に少ない為と考えられる。

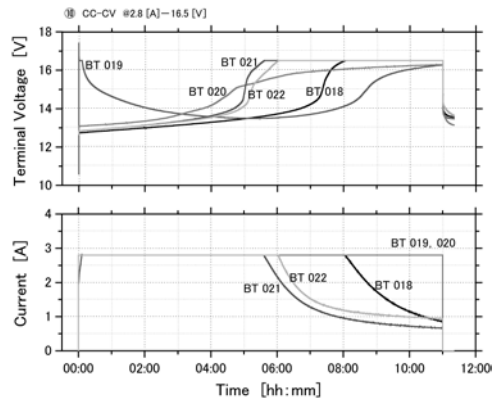


図3 最終段階の充電時における電流と電圧の変化

#### 4.3. 放電試験による充電前後の容量特性変化

鉛蓄電池の容量試験の一つに、10時間率放電試験がある。今回は28Ah容量の蓄電池であったので、その1/10の電流値である2.8Aにて端子電圧が10.5Vになるまで定電流放電を行った。

図4（左）は受入時の容量を示すグラフである。018（新品）は8.5時間程度放電したが、021、022は6時間程度となった。また、019、020は電圧が低すぎて放電試験が行えなかった。

図4（右）は上で述べた放電試験後に再度充電した後の放電試験結果である。019（非常に劣化）は7時間程度で終止電圧に達し、電圧低下のスピードも速い事が分かる。また他の中古電池（020、021、022）は018（新品）より電圧が若干低めながら殆ど変わらない程度まで容量が回復している事が分かった。

中古鉛蓄電池は一度ストックヤードで保管された後に入庫する 경우가多く、今回の実験のように初期に容量の乏しいものも存在する。このような電池は放電に伴い内部抵抗が増加しており、端子電圧も極端に低下している事から初期の判定で利用不能とされる場合が多い。本実験結果は、初期で利用不能と判断されたグループにも、充放電処理によって容量が回復するものが多数有る可能性を示唆しており、端子電圧や内部抵抗のみで良否を判断するだけでは不足であることが分かった。

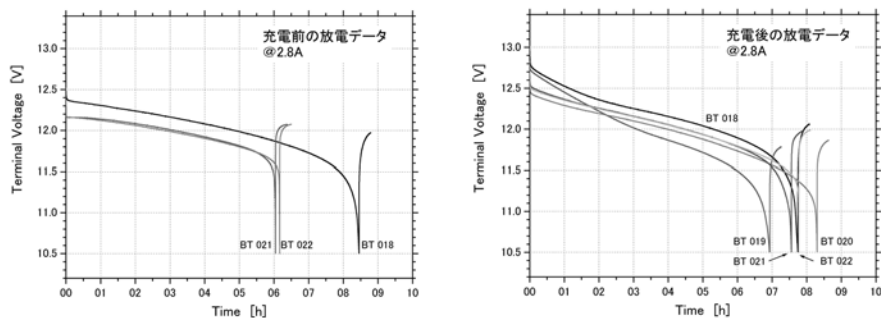


図4 充電処理前後における10時間率実負荷放電試験結果

## 5. インピーダンス計測による電池の内部診断

### 5.1. インピーダンスと電気等価回路モデル

鉛蓄電池の内部状態の正確な診断には極板の観察や電解液の分析等が本来必要だが、使用済み品を解体検査する場合を除き、運用中の電池では実施できない。また近年密閉式の電池が主流となってきた為電解液のサンプリングさえも出来ないケースも増えてきている。

自動車等に搭載されたサイクル用途に関して言えば、使用中に充放電が盛んに行われるのでこのデータ履歴から電池の状態や容量を推定する方法が数多く提唱されている<sup>5)</sup>。しかし鉛蓄電池は多くの二次電池の中でもその状態診断が難しいものとして知られており議論がまとまっておらず決定的な方法は現在も模索中と言える。特にフローティング充電で常に待ち受け状態にあるUPS用途の鉛蓄電池や、今回研究対象としている供試体のように運転履歴が皆無の場合充放電データからの状態推定は不可能である。このような中、有力な診断方法の一つとされているのが電池内部インピーダンスの周波数特性計測である。電流をほとんど流さず行う静的インピーダンス計測については歴史が長く電池製造段階での電極評価等への適用事例が数多くある<sup>6)</sup>。しかしながら、近年大容量の電池が次々と開発され、静的インピーダンス計測では大電流運転時の性能把握が不十分であることが分かってきている。幸い近年FETを利用した電子負荷装置の性能が向上し、外部から負荷電流を高速に制御出来るようになった為、負荷電流を伴う動的インピーダンス計測が注目されている。本研究では電子負荷装置を電流の値を外部から正弦波状に制御した時の電流と端子電圧の交流分から周波数毎の動的内部インピーダンス値を算出した。

さて、電池は最低2枚の電極が電解質の中に置かれている電気回路であり電流がその回路を通過する際に回路素子と相互作用する。蓄電池の場合それらの回路素子は純抵抗、インダクタンス、キャパシタンスの3種類でありこれらを組み合わせたものを総称してインピーダンスと呼ぶ。

図5は電池の模式図と、これに対する最も単純な電気等価回路モデルである。今回用いたモデルでは、鉛蓄電池の各電極が厚みの無視できる表面の滑らかな導体で構成されており、これらが電解液に浸された状態であると仮定した。

電気等価回路モデルにおいて $R$ は純抵抗を表しており、 $R_1$ はケーブルと電解液での値を合計したものである。また $R_{de1}$ 、 $R_{de2}$ は極板内での電荷移動抵抗である。 $L$ はケーブル等のインダクタンスであり、瞬間的な電流のON、OFFに関する電池性能を決定する。 $T_{de1}$ 、 $T_{de2}$ はキャパシタンス成分であり、電極表面や活物質の欠陥に生成する電気二重層に起因する。ここでde1、de2の添字は負極または正極を表しているが、このモデルでは同じ構成のため両者を区別する事は出来ない。

適切な電気等価回路モデルを利用すれば、回路方程式が決定出来る為インピーダンスの周波数依存性の計測結果から計算によって鉛蓄電池内部の素子定数を推定する事が可能になる。回路モデル

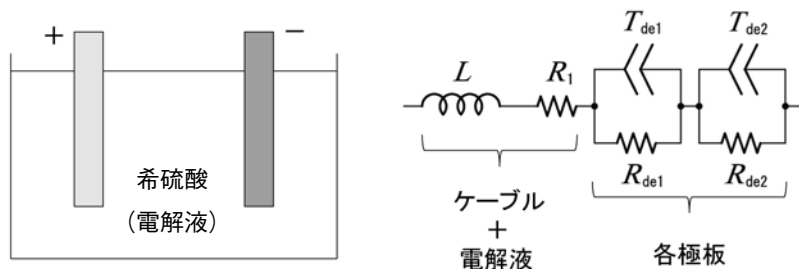


図5 電池の模式図と電気等価回路モデル

中の各素子は蓄電池を構成する部位の状態に対応する為、この計測法には中古品の活性化処理プロセスによってどの部位がどの程度変化したかを非破壊で計測出来るメリットがあると言える。次節ではこの方法によって行った実験とその結果について述べる。

## 5.2. 動的インピーダンス計測結果

この実験では対象とした鉛蓄電池を一度10.5Vになるまで放電した後、再度満充電してから電子負荷装置（菊水電子工業 KFM2150, PLZ664）を利用して動的インピーダンス特性を求めた。このとき DC 負荷電流値は 1, 2, 4, 8 A の 4 通りで、正弦波変調の大きさはそれぞれの DC 負荷電流値の10%とした。

この様な電流を流しながら行う計測は測定中に化学反応が進行するため、できるだけ短時間で行う必要がある。計測する周波数は対数リニアで掃引して数を減らす事や 1 Hz 以下の周波数では 1 周期のみを測定することで時間の短縮を図った結果、15.8mHz~20kHz の範囲について 1, 2, 4, 8 A の 4 通りの電流値に対する計測にはおよそ30分必要であった。

図6はこの実験によって得られた各鉛蓄電池の内部インピーダンス特性であり、各グラフ上部に

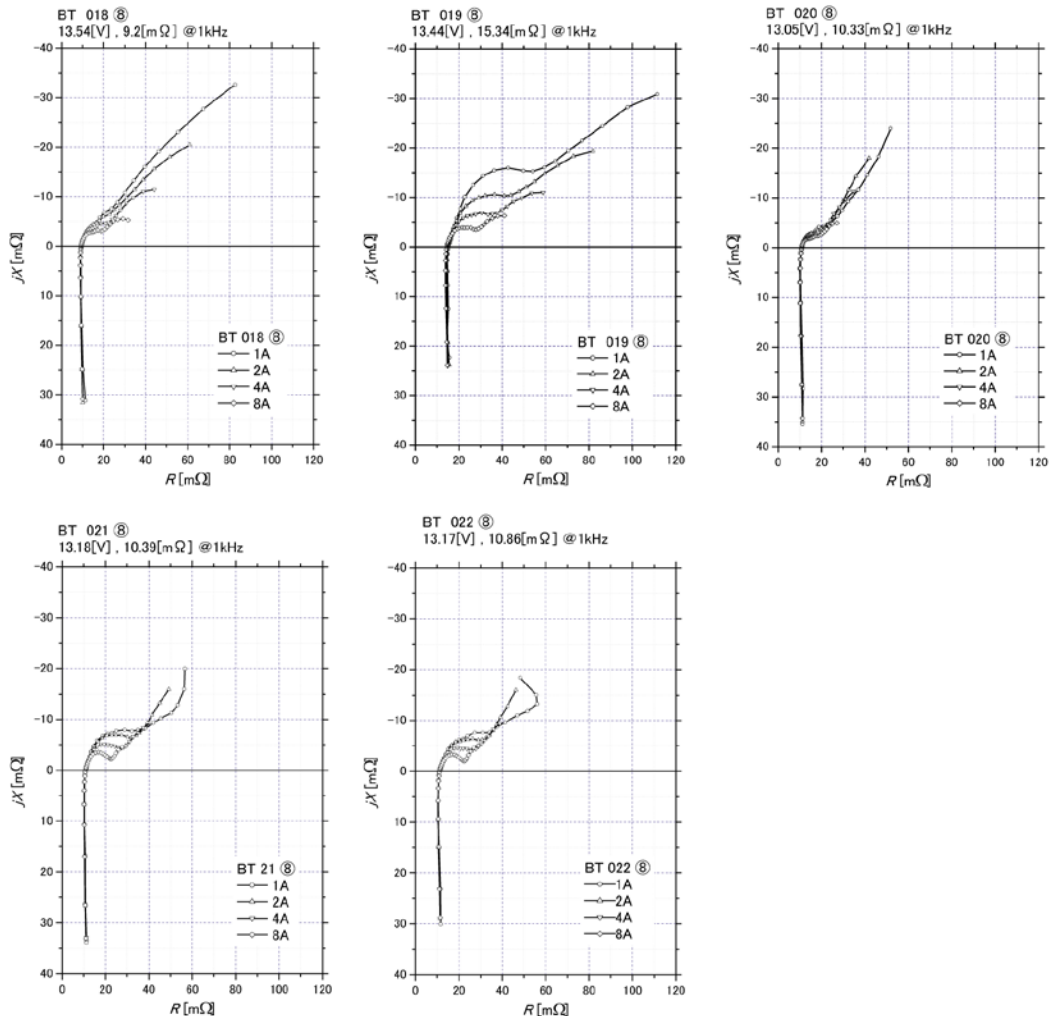


図6 負荷電流毎の内部インピーダンス特性測定結果

はミリオーム計によって計測した 1 kHz における抵抗値が記載されている。図より充電処理後の内部インピーダンス特性は 018 と 020 は比較的近く、021、022 も互いに近い事が分かる。これらと比べて 019 (非常に悪い) の特性はかなり異なる事も一見して分かる。この関係は 4.3 で述べた放電試験結果と対応していると考えられる。

また、グラフ上部に記載した 1 kHz における抵抗値に着目すると 020 は  $10.33\text{m}\Omega$ 、021 では  $10.39\text{m}\Omega$  と、値がほぼ同じにも関わらずインピーダンス特性はかなり異なる結果となる事が分かる。これは、現場で用いられている簡易型のミリオーム計のように内部抵抗のみを計測する方法では内部状態を正確に把握出来ない事を示唆している。ただしこのデータは蓄電池全体としての情報なので内部の各部位がどの様に異なるのかを理解するには次節に述べるように電気等価回路モデルに基づく解析が必要となる。

### 5.3. 電気等価回路モデルによる解析

図 7 における実線は 022 番のバッテリーの周波数応答から得られたデータを用い、5.1 で示した電気等価回路モデルに対して非線形最小自乗法でフィッティングした結果である。今回用いたモデルは非常に単純なものだが、実験結果と良く適合している事が分かる。同様の方法にて他のバッテリーについても回路素子定数を推定した結果、特に  $T$  については、容量や負荷時におけるバッテリー状態との相関が高く、内部診断に有効なパラメータと考えられる。

各パラメータが電池性能とどの程度関連しているかは、今後電極観察等の結果を利用してモデルの最適化を行った上で更に検討を行う予定である。

### 5.4. ステップ応答による診断方法の可能性について

図 8 は 5.1 で示した電気等価回路モデルに、今回実験から得られた素子定数を代入し、両端に 5 A のステップ電流 (上) を 10 秒間印加した際の端子電圧の変化 (下) を計算した結果である。放電容量と関係が深いと思われる素子定数  $T$  の値は実験結果に基づき片方の電極を 10F、他方を 50~200F の範囲で変化させた。端子電圧は電流が印加されると徐々に上昇し、10 秒後にはかなりの差異が生じる。また、電流を OFF にした後の電圧値変化についても挙動が大きく異なる。この性質を利用すれば、非常に短時間の試験で鉛蓄電池の状態を診断できる可能性が有る事が分かる。また、ステップ応答は充電回路を切り替えることなく実施できるので、例えば充電中 1 時間毎にステップ応答計測を行い活性化処理の進捗をモニターするなどの用途にも利用が可能と考えられる。

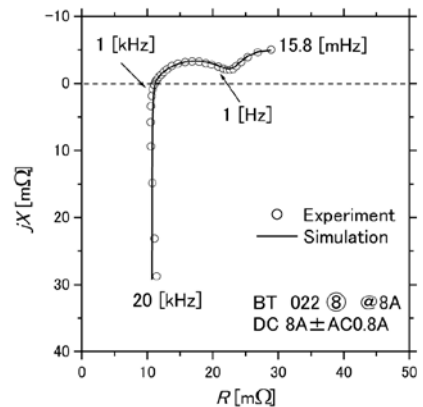


図 7 電気等価回路モデルによるフィッティング結果

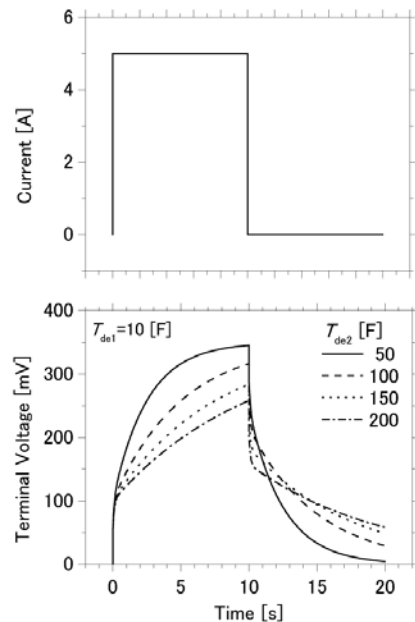


図 8 ステップ応答のシミュレーション



## 結 言

中古鉛蓄電池のリユースに必要な性能診断法として動的なインピーダンス計測と電気等価回路モデルによる解析について検討を行った。その結果、インピーダンス特性は周波数や負荷電流値によって大きく異なることが分かった。即ち、正確な蓄電池性能を評価するには現在広く利用されている内部抵抗計測法だけでは不足で、負荷電流を伴う動的なインピーダンス計測との併用が不可欠であるという事を示した。

単純な電気等価回路モデルでインピーダンスのデータをフィッティングした結果、電気二重層に相当する部分の値が鉛蓄電池の状態に敏感である事が分かった。この部分は電極の多孔質性やセパレータの絶縁状態などにも深く関連する為、今後更に研究を進める予定である。

また、適切な電気等価回路モデルを利用すれば電流をステップ状に変化させた時の端子電圧の変化を計測することで、より高速に鉛蓄電池の性能診断を行える可能性についても述べた。

## 謝 辞

本研究費の一部は平成22年度学内特別研究費および特定非営利活動法人広島循環型社会推進機構の平成22年度循環型社会形成推進技術研究開発事業における研究費より支弁されたものである。

## 参 考 文 献

- 1) 例えば、電池工業会 HP <http://www.baj.or.jp>
- 2) 例えば、NEDO <http://www.nedo.go.jp/library/mega-solar.html>
- 3) 例えば、KDDI ニュースリリース  
[http://www.kddi.com/corporate/news\\_release/2010/0827/sanko.html](http://www.kddi.com/corporate/news_release/2010/0827/sanko.html)
- 4) 西部工業技術センター研究報告 No.54, pp.21-24 (2011)
- 5) 例えば、マツダ技報 No.28, pp.54-58 (2010)
- 6) 例えば、FB テクニカルニュース No.58, pp.9-13 (2002)