電力中央研究所報告

電池寿命評価のための
 簡易・高精度充放電容量測定法の開発
 ーシステム構築と高精度計測手法の検討ー
 研究報告: Q16010

2017年4月

ℝ電力中央研究所



電池寿命評価のための簡易・高精度充放電容量測定法の開発 ーシステム構築と高精度計測手法の検討-

山崎 温子*1 宮代 一*2 小林 陽*3 三田 裕一*3

キーワード : リチウムイオン電池	Key Words : Lithium-ion Battery
寿命評価	Life Evaluation
非破壞評価	Non-destructive Analysis
容量維持率	Capacity retention
クーロン効率	Coulombic Efficiency

Development of simple and high-precision charge /discharge capacity measurement for battery life evaluation -Construction of measurement system and investigation of high-precision analysis method-

Atsuko Yamazaki, Hajime Miyashiro, Yo Kobayashi and Yuichi Mita

Abstract

Lithium-ion batteries are adopted as stationary applications because of their high voltage, high- energy density and high efficiency properties. The batteries for stationary use are expected for long-term operation more than 20 years and capacity retention rate of 80%. Therefore, to understand the battery degradation and to estimate for life time of the lithium-ion batteries are essentially important. High-precision charge/discharge measurement is proposed to estimate an effective life time within short test periods. We developed a high-precision charge/discharge current measurement system for large format cells and determined the capacity fade of 20Ah class battery (SCiBTM by TOSHIBA Corp.). Our measurement system composed of commercially available devices. Almost all composed parts such as digital multimeter and shunt resistor adopted in this system were tested and checked up in order to establish the measurement accuracy. The temperature effect can be cancelled out due to the average value obtained from 20 cycles measurement, the accuracy up to 0.00001 was achieved. This system is good enough for analyzing quantitatively capacity downward trend and coulombic efficiency.

*1材料科学研究所	電気化学領域	主任研究員
*2材料科学研究所		特別嘱託
*3 材料科学研究所	電気化学領域	上席研究員

背 景

リチウムイオン電池は、高エネルギー密度かつ高効率という特徴から、20年(1サイ クル/日換算で 7,200 サイクル)程度の長期運用が要求される電力貯蔵用途への適用が始 まっている。蓄電池を有効活用するためには、リチウムイオン電池の選定、長期運用方 法の確立が重要であり、運用方法に依存する電池の状態を評価することが不可欠である。 ある時点での電池の挙動や状態を短期間で定量的に求める手法のひとつとして、近年充 放電電流の高精度測定による電池容量(電流の時間積算)測定が注目されており、長寿 命電池の状態推定に対する本質的で有用な解析ツールのひとつとなりうる。しかし、電 力用途で用いられている大容量大型電池の解析には、大電流の通電に起因する発熱等が 高精度測定で懸念される。

目 的

電力用途で用いられる大容量の大型単電池の状態推定を行うために、実用的な充放電 速度で充放電容量を高精度に計測できる簡易なシステムを構築し、状態推定に要求され る精度を達成する手法を開発する。

主な成果

1. 長期運用時の状態推定に要求される計測精度の検討

要求される計測精度を検討するため、電池運用期間中に劣化モードが変化しないと仮 定したときの1サイクルあたりの容量維持率(R)と7,200サイクル後の積算容量維持率 について検討した。この結果、7,200サイクル後に期待される積算容量 80%維持を精度良 く見積もるには、R値に有効数字5桁(誤差 10ppm以下)の確保が重要であることを確 認した(図1)。

2. 計測システムの構成要素に対する誤差要因の検討

既存市販装置を用いて上記要求精度を確保できる、簡易かつ高精度な充放電電流計測 システムを構築するため、計測における様々な誤差要因を検討した。大電流通電に起因 する熱発生が高精度測定を阻害する可能性があるため、特にシステムの各構成要素に対 する温度変動の影響を調べた。その結果、試験電池と計測用シャント抵抗器の温度安定 性を確保する必要があり、これらを恒温槽内に設置するシステムを構築した(図2)。

3. 恒温槽の温度揺らぎの影響評価とその抑制

構築したシステムを用いて、市販大容量20Ah級リチウムイオン電池^{注)}の容量を計測したところ、1 サイクル毎の容量低下傾向を安定して捉えることに成功した(図 3)。しかしながら各測定点にはわずかながら揺らぎが見られた。このため、電池環境温度が電池容量に及ぼす影響を検討したところ、1℃の変動により測定値が 0.035Ah 変動し、許容誤

ii

差の 100 倍以上となることを確認した(図 4)。また、恒温槽内温度は周囲温度の変動に よってわずかながら変動し、計測結果に影響することも確認した。目標とする有効数字5 桁以上の精度を確保するためには、数日間程度の測定結果を平均化することにより温度 変動による誤差を相殺する必要がある。





違いによる電池容量維持率の推移

右に示した数字は7200サイクル後の電池容量維持 率を示す。図中Rは電池容量に対する1サイクル あたりの容量維持率であり、定置用途の長寿命電 池の容量維持率評価にはRの5桁目の違いを評価 できる精度が要求される。



図3構築した計測システムによる結果例

放電容量の減少は直線と仮定して、最小二乗法に より求めた近似直線を表示。十分に高い相関が得 られ、容量の低下傾向が安定して捉えられている ことが分かる。この場合の1サイクルあたりの容 量減少率は 0.0034Ah/cyc である。(試験条件: 45℃,2時間率運転,上限/下限電圧2.7/1.5V.)

注)株式会社東芝製 SCiB™、公称容量 20Ah。

図2構築した計測システム

周囲環境温度による測定誤差への影響について 評価した結果、試験電池とシャント抵抗器は恒 温槽内の設置が有効であることがわかった。 (DMM:Keithley2100/100. 恒温槽:Espec SU241, 有効内容量 22.5L, 温度制御精度 ±0.3℃.)



図 4 恒温槽温度 1℃変化による試験対象

電池の放電容量変化

1℃の温度変化による 0.035Ah の変化は放電容量に 対して約 1600ppm の誤差に相当する。容量差は微 小温度変化に比例すると仮定して 1 サイクルの測 定で目標精度の誤差 10ppm 以下を達成するには恒 温槽の温度変動を少なくとも 0.01℃以下(1℃ ×(10/1600))にする必要がある。

次

1.	はじめに	
2.	実験(シ	/ステム開発)
	2.1 簡易	・高精度充放電電流測定法の構築に対する検討2
	2.1.1	基本設計2
	2.1.2	構成要素の環境温度影響検討2
	2.1.2.	1 計測用シャント抵抗器2
	2.1.2.2	2 電流計測用デジタルマルチメーター
	2.1.2.3	3 充放電装置(内部シャントおよび内部温度補償回路を含む)
	2.1.3	恒温槽の温度安定性4
	2.2 試作	■システムによる精密充放電容量測定4
3.	結果と考	5察4
	3.1 簡易	 ・高精度充放電電流測定法の構築4
	3.1.1	計測用シャントの温度影響4
	3.1.2	デジタルマルチメーターの温度影響5
	3.1.3	充放電装置によるカットオフ電圧の揺らぎの監視6
	3.1.4	充放電装置(内部シャントおよび内部温度補償回路を含む)の温度影響7
	3.2 構築	そした装置構成の課題と対策8
	3.2.1	電流計測の数え落とし誤差について8
	3.2.2	試験電池の環境温度の影響9
	3.2.3	試作システムによる実用大型電池の計測結果10
	3.3 クー	-ロン効率による評価例11
	3.3.1	運転時間率によるクーロン効率の違い11
	3.3.2	休止時間の違いがクーロン効率に与える影響12

4.	まとる	カと 4	今後の	展望	 	 	•••••	 	 	 	
参考	文献.				 	 		 	 	 	



1. はじめに

リチウムイオン電池は、高電圧、高エネルギー 密度かつ高効率という特徴から、電力貯蔵用途へ の適用が検討されている[1]。電力貯蔵用蓄電池 には 20 年程度の長期運用が期待されているため、 リチウムイオン電池の劣化特性の十分な把握と寿 命評価が重要である。

図1に充放電サイクルに伴い定率で電池容量が 低下すると仮定した場合の仮想的な電池容量の変 化を示す。1 サイクルあたりの容量維持率 R がサ イクル中で一定であると仮定した場合、n サイク ル後の容量維持率は $(\mathbf{R})^n$ で表すことができる。図 1 で示すように 1 サイクルあたりの容量維持率に おける有効数字 5 桁目の値によって 7200 サイク ル後(1日1サイクルで20年後に相当)の容量維 持率が大きく異なる。したがって、定置用途の長 寿命電池評価には 0.99990~0.99999 の違いを評価 できる精度が求められる。すなわち短期間に信頼 性のある5桁の効率が求められれば、20年の寿命 が期待される電池の寿命を予測できる可能性があ る。このような理由から、電池寿命を短期間に評 価する手法のひとつとしての充放電電流の高精度 測定は、様々な手法がある中でも非常に本質的で 有用な長寿命電池評価の解析ツールとして期待さ れる。また、この解析手法は非破壊で実施できる ことも大きな特徴である。



図11サイクルあたりの容量維持率の違い による電池容量変化

一般に市販されている充放電装置の電流測定精 度は、上記目的には不十分なものが多い。そもそ もこのような高精度充放電容量解析手法のコンセ プトを提案したのは、Canada にある Dalhousie 大 学の J. R. Dahn 等のグループであり、市販の充放 電装置よりもさらに高い精度が必要であるとして 自作の高精度充放電装置を構築し、2009年に論 文を発表している [2-4]。Dahn 等のグループは小 型電池を評価対象としているため、有効数字5桁 の精度を達成するためには電源と充放電器の周囲 温度も一定にする必要があるとしている。日本で も、NEDO 蓄電技術開発プロジェクトの革新型蓄 電池先端科学基礎研究事業(RISING)および革 新型電池実用化促進基盤技術開発(RISING II) において京都大学のグループがやはり小型電池を 対象とした同様のシステム開発を進めている[5-7]。

近年電気事業に導入されつつあるリチウムイオ ン電池の評価の一端を手掛ける当所でも、精密に 容量維持率を測定する必要性を強く認識し、同手 法を導入することにした。前述した通り、1 サイ クルあたりの容量維持率は通常の市販充放電装置 の制御ソフトを介しても取得できる数値であるが、 上述のようにその精度に問題があることが分かっ ている。またこの手法はまだ黎明期にあるため、 当所では簡易に、かつ既存の充放電装置を用いた システムを可能な限り有効活用して構築すること を目指した。目標とする桁数は上述した通り、電 力貯蔵用途の要求寿命から必要十分な有効数字 5 桁(誤差10ppm以下)を目指した。さらに、当所 におけるニーズとして、電力用途で用いられつつ ある[8-10]20Ah 級以上の大型電池にも対応し、実 用的な充放電速度での充放電容量(電流の時間積 算)を簡易かつ高精度に計測できるシステムを構 築し、短時間寿命予測が実現できる計測手法につ いて検討した。

2. 実験(システム開発)

2.1 簡易・高精度充放電電流測定法の 構築に対する検討

2.1.1 基本設計

電池の充放電容量を正確に測定するためには、 電池への充放電電流を制御する充放電装置と、電 池との間に、充放電装置内蔵のものとは別の高精 度シャント抵抗器を置き、そこを通電する電流値 を精密に計測する必要がある。また後述するよう に、電池の運用電圧(設定)範囲が一定であるこ とを確認するために、電池電圧を測る計測器の設 置も必要である。また、計測装置は目標精度(有 効数字5桁)に見合うスペックを有する必要があ る。以上を踏まえ、図2に示すような構成を基本 設計とした。得られるデータはリアルタイムの電 圧値と電流値であり、そのうち電流値はシャント 抵抗器を介して電圧値に交換して測定する。

電池電圧および充放電電流を計測するデジタル マルチメーター(DMM)は、必要な計測精度を有 するとともに比較的安価な Keithley 2100/100 を採 用した。この DMM は 6.5 桁の分解能を持つ。当 所ではあらかじめ校正された DMM の表示値を真 値として採用することとした。恒温槽は Espec の SU241(有効内容量 約 22.5L)を用いた。充放電 電源には北斗電工製 HJ2010のアナログ制御充放 電装置を使用した。採用したシャント抵抗器はア ルファ・エレクトロニクス社の超精密大電流用シ ャント抵抗器(PSB シリーズ:12W,50mΩ)であ り、外部のヒートシンク上に取り付けて検出部の 温度上昇を低減できる仕様となっている。

まず電流の精密計測と、その積算値である充放 電容量の計測における外乱要因を排除し、目標精 度を確保する条件を明らかにするため、以下に示 すシステムの各構成要素(下記1~4)に対する 温度影響を調べた。

- 1. シャント抵抗器
- 2. デジタルマルチメーター (DMM)
- 3. 充放電装置
- 4. 恒温槽



図2基本設計

2.1.2 構成要素の環境温度影響検討

2.1.2.1 計測用シャント抵抗器

電流計測用シャント抵抗器を対象に、計測時の 環境温度影響を見るため、図3に示すように、測 定対象のシャント抵抗器のみを別の恒温槽に入れ て、恒温槽温度を変化させることで出力値の温度 影響を評価した。直列接続した同一仕様のシャン ト抵抗器に10Aの定電流を通電させながら、シャ ントを設置した一方の恒温槽の設定温度を 25℃ 一定とし、他方の設定温度を 25℃、30℃、およ び 20℃と順に変化させ、各 10 時間保持し、各シ ャント抵抗器の出力の差分値を評価した。



図3 シャント抵抗器の周囲環境温度影響を確認す るための装置構成

2.1.2.2 電流計測用デジタルマルチメー ター

DMM の計測値に対する周囲温度環境の影響を 評価するための試験は、以下の手順で行った。図 4 に示すように、対象とする DMM のみを別の恒 温槽に入れ、一定温度環境に置かれた電池電圧を 二つの DMM を用いて測定した。片方の DMM を 設置した恒温槽の設定温度を 25℃、30℃、およ び 20℃で各 10 時間保持しながら電池電圧を計測 し、電圧を計測した。DMM の温度環境が計測誤 差に与える影響を評価した。その後、接続部の熱 起電力等の影響を見るため、入力極性を入れ替え、 前述の温度変化の結果と比較した。



図4 デジタルマルチメーターの周囲環境温度影響 を確認するための装置構成

2.1.2.3 充放電装置(内部シャントおよ び内部温度補償回路を含む)

充放電装置の出力電流安定性ならびに充電およ び放電の終止(カットオフ)電圧検出精度に及ぼ す温度変化の影響を確認するため、図5に示すよ うに充放電装置のみを別の恒温槽に設置し、定電 流出力時に恒温槽の温度を変化させた時の出力電 流の変化を外部シャントにより評価した。充放電 装置を設置した恒温槽の設定温度を 25℃、30℃、 および 20℃で各 10 時間保持し、充放電装置の出 力電流安定性、カットオフ電圧安定性を評価した。



図5 充放電装置の周囲環境温度影響を確認するた めの装置構成

2.1.3 恒温槽の温度安定性

室内環境温度の変動等に対する恒温槽の内部温 度安定性を確認するため、電池を充放電運転させ ない状態で 24℃に設定した恒温槽内循環空気温 度と、その内部に設置した電池の表面温度の変動 を数日間にわたり監視した。

2.2 試作システムによる精密充放電容量測定

2.1 において構築した計測システムを用いて、 市販の単電池の精密充放電容量測定を行った。試 験対象とした市販電池は、電力用途で運用が始ま っている東芝製 SCiBTM(公称容量 20Ah)である。 測定では、運転時間率によらずデータは 0.1 秒間 隔で集録した。恒温槽温度は 45℃に設定し、充 放電電流は 2A(10時間率:以下 C/10)もしくは 10A(2時間率:以下 C/2)にした。充放電カット オフ電圧は上限電圧を 2.7V、下限電圧を 1.5V と した。休止時間は1時間を基本とし、一部2時間 の試験も行った。

3. 結果と考察

3.1 簡易・高精度充放電電流測定法の 構築

本測定系の開発では、既存(市販)の装置や DMM などを構成要素とすることをコンセプトと するため、必要十分な高精度充放電容量測定を実 現するためには、実験項で挙げた実験を含む、以 下に挙げる項目(3.1.1-3.1.4)を測定に影響する 因子として検討した。

また、電池の充放電試験の基本データとして表 示されるクーロン効率は電池内で生じる副反応量 の尺度として多用されるが、放電容量を充電容量 で除したものであり、容易に計算可能であるため、 計測結果の解析はより基本的なデータである充放 電容量をベースとした。

3.1.1 計測用シャントの温度影響

充放電電流を精密に計測するためにはシャント 抵抗器は重要な役割を担ってくる。充放電電流は このシャント抵抗器を介し、電圧としてデータを 取得する。このシャント抵抗器の値には環境温度 の揺らぎによる外的変動と、通電発熱による内的 変動が影響する。このうち外的変動に対する影響 評価は、システム全体を恒温槽内に設置するとと もに、対象とするシャント抵抗器のみを別の恒温 槽に入れてシステムとは独立に温度変化させるこ とでその影響を把握した。

また、シャント抵抗器の通電時温度上昇(内的 変動)値は、以下の試算により評価した。シャン ト抵抗器の温度係数の保証値は、メーカー公表デ ータによると±5ppm/K である。また、シャント 自身が通電により発熱し、温度上昇する影響につ いて、メーカー公表値では、シャント抵抗器の検 出部の温度上昇割合が外部にアルミヒートシンク を取り付けない場合で 4.7℃/W と示されている。 したがって、試験条件において最大で10Aの通電 電流を想定すると、50mΩのシャント抵抗器検出 部の発熱は 5W となり、25℃程度の温度上昇がシ ャント抵抗器検出部に起こることが想定される。 一方、外部にアルミヒートシンク(100mm(L)× 60mm(W)×60mm(H))を取り付けた時は 1.5℃/W

とされている。この場合に 10A 通電時は 7.5℃程 度の温度上昇と想定される。この温度上昇と、用 いるシャント抵抗器の温度係数の積は、数十 ppm オーダーとなり、有効数字 5 桁目に影響する 10ppmの誤差よりも大きい値である。このため、 シャントは外部のアルミヒートシンクに取り付け て冷却を高めることを前提とし、10A 通電時のシ ャント抵抗器の環境温度変化による測定精度への 影響を測定した。その測定結果を図6に示す。



図6 シャント抵抗器出力値の周囲環境温度影響 各恒温槽内のシャント抵抗器から得られる 電圧の差分値を評価。△10℃で1.2×10⁻⁵ V の出力差、10A 通電として換算すると 2.4ppm/Kの温度誤差に相当。

測定結果より10A通電時に外部環境温度が10℃ 変化した場合、およそ 1.2×10^{-5} V の出力電圧差 が確認された。すなわち 1.2×10^{-6} V/K の温度係 数である。これより 10A 通電時のシャント出力 500mVに対して1K あたり2.4ppm 程度と見積もら れ、メーカー保証値±5ppm/K の半分程度の温度 影響に相当する。これは本測定系が目指す有効数 字 5 桁までの安定性確保の目的からすれば大きな 問題ではない範囲である一方、恒温槽に入れずに 外部ヒートシンクを取り付けただけの場合には検 出部に 7.5℃程度の温度上昇が生じ、最大で 20ppm 程度の誤差が生じることが想定され、有効 数字 5 桁目に影響する。

これらの結果を総合して、シャントには別途用 意する可能な限り大きなヒートシンクを取り付け るとともに、恒温槽内の循環空気流により積極的 に冷却して温度を安定化する必要があることがわ かった。

3.1.2 デジタルマルチメーターの温度影 響

本測定では充放電電流値の正確な計測が最重要 であるため、シャント抵抗器の両端電圧測定用の DMM の安定性確認は必要不可欠である。確認す るべき項目は、温度影響、0 点の正確性と再現性 (+、-の互換性)である。0 点の正確性は、逆 方向に電流が流れる充電と放電の計測結果に決定 的な影響を及ぼすため、入力部の熱起電力の影響 も含めて入力の極性を入れ替えた試験も実施した。

安定な電圧源として恒温槽内に設置したリチウ ムイオン電池の電圧を基準とし、測定対象とする DMM のみを別の恒温槽に入れ、周囲環境温度の 影響を確認した結果を図7に示す。



図7 DMM 出力値の周囲環境温度影響

各恒温槽内に設置された DMM が返す電 圧の差分値を評価。Δ10℃で3×10⁻⁵ V の出力差、10V フルスケールで3ppmの 温度誤差に相当。

測定結果よりおよそ 10℃の温度変化で 3×10⁻⁵ V の出力差が確認された。これは使用した DMM のレンジ 10V フルスケールに対し 3ppm 程度の揺 らぎに相当するため、本測定で必要な有効数字に 対して、計測値の温度安定性に問題はないと言え る。その後 DMM の入力極性を入れ替え、同様の 試験を実施し、通常程度の室温変化によっても要 求する測定精度が確保されることを確認した。こ のため、DMM については特に恒温槽内への設置 は行わず、室温環境に設置することとした。

3.1.3 充放電装置によるカットオフ電圧 の揺らぎの監視

通常蓄電池の使用電圧範囲は、各電池の定格仕 様範囲内で電池の使用目的毎に定める。電池の試 験では、その設定電圧範囲の中で任意の電流値を 流すことで試験を行う。ここで今後この計測系で 得られるデータを解釈する上で基本となる1サイ クルを次のように定義する。充放電装置が指定す る「充電、休止、放電、休止」の充放電を含む一 連の運転を1サイクルとする。即ち、ある電池の 放電状態から一定電流で設定上限電圧まで充電し、 任意の一定時間開回路状態で休止させた後、下限 電圧まで逆方向に通電させることで放電を行い、 休止させるまでが1サイクルとなる。(図8) この ときの通電中の電圧範囲の上限と下限の終止電圧 が揺らぐと、充電容量や放電容量の誤差に直結す る。例えば前サイクルに比べて充電のカットオフ 電圧が 0.01 V 高くなると、その電圧分だけ電池に 電流が流れて充電容量が増えてしまう。また 0.01V 低くなると逆に充電容量が減り、結果とし て容量誤差が発生する。このため、各サイクルの 実際の充電終止および放電終止電圧を正確に把握 することが非常に重要となる。したがって、電池 電圧も高精度に計測し、必要に応じて充放電容量 の補正に対応することとした。

上限電圧を 2.7V、下限電圧を 1.5V に設定し、 26 サイクルの充放電試験を行った時の平均のカ ットオフ電圧は上限で 2.70225±0.00006 V、下限 で 1.4936±0.0004 V と算出され、下限カットオフ 電圧の揺らぎが充電のカットオフに比べ1桁大き い結果となった。これは図 8 に示すように上下限 電圧近傍での電圧変化の傾きの違いによるものと 推定され、本電池系の場合、上限電圧近傍では電 圧上昇の傾斜が緩やかな一方、下限電圧近傍では 電圧低下が急峻であるためと考えられる。図9に 26 サイクルのサイクル試験で、カットオフ平均 電圧からのかい離が大きかったサイクルにおける、 下限電圧に突入するときの電圧と測定された容量 の変化を示す。26 サイクルの各下限電圧に対す る標準偏差は 0.0004V であり、放電容量の測定値 に対する標準偏差としては11ppmの誤差を生じる ものとして算出された。



図8 充放電電圧/電流曲線のイメージ

上2つの図は、上限(左)および下限(右) 電圧近傍の電圧曲線を示している(横軸は 同じ幅)。



図9下限電圧(1.5V)に突入するときの電池積算容 量変化

下限電圧 1.5V 設定で実測の平均下限電圧は 1.4936V だった。平均下限電圧以下の容量分 は積算過剰であり放電容量の標準偏差として は11ppmの誤差に相当。

3.1.4 充放電装置(内部シャントおよび 内部温度補償回路を含む)の温度 影響

充放電装置内部では、様々な要因による発熱 (充放電装置内蔵のシャント抵抗器の発熱、電源 回路の放熱等)および室温の揺らぎにより、装置 内の温度が変化する。充放電装置はこの温度変化 に対応する温度補償回路が設計されている場合が 多い。しかし、場合によってはこの温度補償回路 が有効に機能せず、充放電電流値に影響を与える 可能性がある。充放電装置内部の温度変化は充放 電のスタート時に顕著なため、充放電装置の制御 電流(充放電装置内蔵シャント)に対して、実際 の変化量を確認しておくことは重要である。実際 の影響の程度は、充放電装置のみを別の恒温槽に 設置し、定電流(2A)通電時に恒温槽の温度を 25℃±5℃に変化させた場合の出力電流の変化を、 25℃に設定した恒温槽内に設置した外部シャント 抵抗器により評価した。測定結果を図 10 に示す。



図 10 恒温槽温度変化時の出力電流変化

測定結果からおよそ 10℃の温度変化で 1.5mAの出力差が確認された。この値は 2Aの制御電流

値に対し75ppm程度の揺らぎに相当し、環境温度 によって明らかな通電電流の変化を確認した。特 に試験開始後ごく初期には安定値に比べ大きな電 流が流れているのが確認でき、これは通電開始に 伴う充放電装置内蔵のシャント抵抗器の発熱によ る抵抗値の変化だと考えられる。なお、本システ ムでは、電流計測を充放電器内部のシャント抵抗 器ではなく、恒温槽内に設置した別の外部シャン ト抵抗器を用いて精密に測定しているため、充放 電装置に起因する揺らぎは除去可能であり、測定 結果に影響を及ぼさない。



図 11 試作システム概略

写真はシャント抵抗器にヒートシンクを取り付けた様子

3.2 構築した装置構成の課題と対策

これまでの検討結果を基に、以下のシステムを 試作した。図 11 に試作したシステムの概略を示 す。

3.1 で述べたシステムの各構成要素に対する温 度影響の評価結果から、本システムでは温度影響 が比較的大きいシャント抵抗器と試験電池を恒温 槽内に設置することとした。シャント抵抗器には、 ヒートシンク (147mm(L) × 110mm(W) × 50mm(H))を取り付け、通電時発熱によるシャン ト抵抗器の温度上昇を抑制することとした。

3.2.1 電流計測の数え落とし誤差につい て

充放電電流値およびカットオフ電圧の計測時間 間隔(サンプリング間隔)は DMM の制約により 0.1sec 以上となっている。この測定時間間隔は集 録値の数え落とし誤差に影響するため、時間間隔 が適切に設定され、かつ集録ソフトも正確にデー タ取得がなされなければ目標の有効数字 5 桁の精 度(10ppm以下)達成は不可能である。言い換え れば、これまで検討してきたハードの精度に大き な誤差(揺らぎ)が含まれなければ、この時間間 隔の設定による集録結果が、本計測系で得られる 計測値の精度・桁数を決定し、この要件が計測上 の律速ということになる。ここで重要なのは、充 放電開始時と終了時の電流通電をいかに精度良く 計測できるかであり、この測定間隔による時間分 解能がそのまま積算容量の誤差となり、算出され る充放電容量の正確性に影響することになる。

例えば、図 12 に示すように、ある時刻に充電 が開始した場合、0.1sec サンプリングと 1sec サン プリングでは、それぞれ図中に示した範囲が充電 または放電容量に誤差としてカウントされてしま うため、計測時間間隔を適切に設定する必要があ る。充電初期は(図 12 上) 誤差として図示した 数えはじめの部分を加算することができず(アン ダーカウント)、一方で充電末(図 12 下)は、誤 差表示した部分を数え過ぎる(オーバーカウント) 可能性がある。したがって1サイクルのみを考え たときには最大で1サンプリング時間分の誤差が のる可能性がある(1/72000 = 14 ppm: 72000 = 2 時間×3600×10)。しかし、連続充放電サイクル 試験のうち数サイクルを抽出して平均化するなら ば、その誤差はそれぞれ 0.5 サンプリング時間分 のアンダーカウントと 0.5 サンプリング分のオー バーカンウントに収束し、一定電流の試験であれ ばこれらは相殺することができる。



図 12 数え落とし誤差のイメージ

上図がアンダーカウント、下図がオーバー カウントを示す

またこの数え落とし誤差は運転時間率に大きく 依存する。以上を踏まえ、表1に運転時間率によ る数え落としによる容量誤差について示す。例え ば、運転時間率 C/2 では、計測時間間隔を計測系 の最速間隔である 0.1sec にする必要がある。これ は、およそ 2 時間 (7200 sec) で充電をする中で、 最大では充電はじめと充電末で最大1サンプリン グ時間分の誤差が生じる可能性がある (1 / 72000 = 14 ppm) ことを示している。

運転時間率	計測時間	理論上の積算容量
	間隔 / sec	最大誤差 / ppm
C/2	0.1	14
C/5	0.1	6
C/10	0.1	3

表1 運転時間率による数え落とし誤差の違い

本計測系による実験では、運転時間率によらず 0.1sec の計測時間間隔としたため、得られる数え 落とし誤差は最大14ppmであることが分かる。目 標とした有効数字 5 桁には足りないという結果と なったため、本計測系を用いて C/2 運転により取 得したデータで有効数字 5 桁(10ppm 以下)の精 度を確保するためには、充放電容量が安定して得 られる数サイクルを平均したものについて解析す る必要がある。

3.2.2 試験電池の環境温度の影響

次に試験電池の充放電容量が測定環境温度によ りどの程度影響を受けるかを検証するために、以 下の試験を行った。電池を設置した恒温槽温度を、 サイクル試験中に 45℃から 44℃に変更し、これ による電池放電容量の変化を測定した。結果を図 13 に示す。



図 13 恒温槽温度を 45℃から 44℃に変化させたと きの電池放電容量変化

本報告で用いた試験電池では、環境温度が 1℃ 変化した場合に計測された積算放電容量が約 0.035Ah 変化した。この値は、放電容量に対して およそ 1600ppm の誤差に相当する。5 桁(誤差 10ppm 以下)の目標精度を考慮すると、0.01℃以 下の温度変化に抑える必要がある。しかし、実際 の恒温槽の性能では、0.01℃以内の変動抑制は現 実的ではない。

一方で、電池および電池温度を維持している恒 温槽内の温度変化について、電池を充放電させな い無負荷状態で測定した結果を図 14 に示す。こ こでは、24℃設定の恒温槽内の循環気流温度と、 電池表面に貼り付けたフィルム状の白金測温抵抗 体により温度を測定した結果、恒温槽温度は 24.20±0.03℃、電池表面温度の平均は 24.35± 0.02℃であった。測定対象の恒温槽の仕様上の制 御精度は±0.3℃であり、その仕様範囲内である 一方、運転時に許容される周囲温度変化(0.01℃ 以下)と比較すると、この恒温槽内温度揺らぎは 許容できないものと判断される。



図 14 恒温槽内の循環気流温度の変化

bath は恒温槽内循環風温度を battery は電 池中心部の表面温度を示し、それぞれの平 均温度は 24.20±0.03℃、24.35±0.02℃で あった。

以上より、各サイクルで積算される容量は温度 変動(揺らぎ)の影響を含んだものになるため、 1回のサイクルで得られる充放電容量だけでは有 効数字5桁の精度は得られない。そこで数日間に わたり計測した容量を平均することで、恒温槽の 短周期変動や日変動を相殺することにした。運転 時間率C/2の場合であれば、1日あたりおよそ4 サイクル運転するため、数日で約20サイクル分 の測定結果が得られることとなり、この平均化効 果により次節で述べるように計測精度の向上が期 待できる。また、実際の解析では、図13に示さ れるように、サイクル毎の容量はサイクル経過に 伴って減少していくため、この要素も取り入れる べく、サイクル毎の容量をプロットし、その平均 の傾きから解釈することにした。

3.2.3 試作システムによる実用大型電池 の計測結果

図15に試験温度45℃、C/2の充放電で、充電と 放電の間の休止時間を1時間にした時の充放電容 量の推移を示す。○が充電容量、●が放電容量を 示している。1サイクル毎に容量が減少しており、 35サイクルの平均の傾きから、本試験の範囲で の容量減少率は0.00336Ah/サイクルと算出された。 一方、電池の充放電に伴う副反応量の指標として 広く用いられているクーロン効率は図16に示す ように、試験範囲でほぼ一定の値を取り、その平 均値は0.99961と求められ、これを真の値と仮定 した場合の標準偏差は±0.00005だった。

図 17 は図 15 の放電容量の測定結果と、これら から最小二乗法により求めた近似直線とのかい離 (図中に直線で表示)をその時の推定容量に対す る誤差と仮定して、1 サイクル目から順次平均化 範囲を順次拡大した結果のプロットを示す。この 図で、例えば10サイクル目の値(Error)は、1サ イクル目から 10 サイクル目までの誤差を平均化 した結果を示しており、平均化の効果を表したも のである。この図 17 から、平均化の効果により 初期の数サイクルで誤差は急速に縮小し、今回の 測定結果においては平均化の効果により 5 サイク ル以上の平均化で誤差が10ppmを下回ることが分 かる。

しかしながら、環境温度の変動は日変動等の比 較的長周期の変動を含むため、安全率を見込んで 測定は基本的に数日間の測定の平均化、すなわち C/2の充放電で20サイクル程度の測定を行い平均 化することとした。この結果から、各サイクルで 得られる充放電容量の平均化により環境温度の揺 らぎを相殺し、目標とする5桁の精度の確保が可 能となることが分かった。



図 15 サイクル試験の容量推移結果(恒温槽設 定温度 45℃,運転時間率 C/2,休止時間 1h)



図 16 サイクル試験のクーロン効率結果恒温槽 設定温度 45℃,運転時間率 C/2,休止時 間 1h)



図17 誤差のサイクル積算による平均化効果 1 サイクル目から n サイクル目までの誤 差を平均化させたときの計算結果。初期 の数サイクルで誤差は急速に縮小し、5 サイクル以上の平均化で誤差が 10ppm を 下回り、目標の有効数字 5 桁が得られる。

3.3 クーロン効率による評価例

ここでは本手法の適応性を検証するため、一般 に多用されているクーロン効率による評価を本報 告においても行った。

3.3.1 運転時間率によるクーロン効率の 違い

まず運転時間率がクーロン効率の値に与える影響を比較するため、C/2 および C/10 におけるクー ロン効率の値を比較した。図 18 に試験温度 45℃ における運転時間率の違いによるクーロン効率の 違いを示す。



図 18 運転時間率 C/2, C/10 条件時のクーロン 効率の違い

C/2 と C/10 のクーロン効率の 16 サイクル平均 値、および標準偏差は、それぞれ 0.99955± 0.00003、0.99903±0.00005 であった。1 サイクル の計測結果のみでは、小数点以下5桁目に誤差が 生じてくることを表している。しかしながら、 C/2 と C/10の差異が明確に観察され、供試した電 池の場合、C/10に比べて C/2 の方が、クーロン効 率が高い、すなわち副反応の量が少ないことが分 かった。

3.3.2 休止時間の違いがクーロン効率に 与える影響

最後に、同一の運転時間率において、異なる休 止時間でのクーロン効率の比較結果を図 19 に示 す。ここでは休止時間を1時間、および2時間と した以外は、運転条件は C/2 の同一として比較を 行った。



図 19 休止時間 1h, 2h 条件時のクーロン効率の 違い

○が1時間休止、●が2時間休止の場合のクー ロン効率を示す。14 サイクルの平均クーロン効 率は1時間休止の場合で0.99955±0.00003、2時間 休止の場合で0.99942±0.00006 だった。この結果 から休止時間を変えただけでもクーロン効率に影 響を及ぼすことが分かった。この両者の違いは、 例えば上限電圧である2.7V 付近の高い電圧の滞 在時間に起因する副反応量の違いを反映したもの と推測され、このことがクーロン効率の違いに影 響したものと考えられる。

4. まとめと今後の展望

電気事業に導入されつつあるリチウムイオン電 池の寿命評価に、充放電容量測定手法を導入する ための要件について検討した。電力貯蔵用蓄電池 の実運用条件に近い充放電条件での測定ができ、 数日間の測定による簡易かつ高精度に測定する手 法を開発した。長寿命電池評価には電池容量を有 効数字5桁(誤差10ppm以下)で測定する必要が あり、試験電池とシャント抵抗器の温度安定化に 加え、20 サイクル程度の計測結果の平均化を行 うことにより目標精度が達成可能であることを確 認した。

また試作した簡易・高精度充放電容量測定シス テムを用いて、電力貯蔵用として実際に変電所に 導入されている 20Ah 級電池を対象に高精度測定 を行い、実電池に対して容量低下傾向やクーロン 効率を定量的に解析可能であることを確認した。

今後は、本計測システムの測定精度に最も大き な影響を及ぼす周囲環境温度の揺らぎの抑制につ いて検討し、さらなる測定精度の向上を実現する ことで、リチウムイオン電池の寿命評価の評価期 間短縮ならびに高精度化につなげたい。また、本 計測系を他の実用大型電池にも適用することで、 各種リチウムイオン電池の特性評価につなげる。

参考文献

- [1] 総合資源エネルギー調査会新エネルギー部
 会(第 31 回)配布資料 2-1、「蓄電池技術の
 現状と取組について」(2009).
- [2] A. J. Smith, J.C. Burns, S. Trussler, and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, A196-A202 (2010).
- [3] A. J. Smith, J.C. Burns, D. Xiong, and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **158**, A1136-A1142 (2011).
- [4] T. M. Bond, J.C. Burns, D. A. Stevens, H. M. Dahn,
 J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc., 160, A521-A527 (2013).
- [5] 右京良雄,内本喜晴,小久見善八,第 56 回 電池討論会要旨,2M07 (2015).
- [6] 岡崎健一,右京良雄,第 57 回電池討論会要旨, 2C07 (2016).

- [7] 岡崎健一,右京良雄,第 57 回電池討論会要旨, 2C08 (2016).
- [8] 東北電力プレスリリース,平成27年2月20
 日,http://www.tohoku epco.co.jp/news/normal/1189166_1049html
- [9] 東芝レビュー Vol.70, No.9 (2015).
- [10] 東北電力プレスリリース, 平成 28 年 2 月 26
 日, https://www.tohoku epco.co.jp/news/normal/1191223_1049.html



電力中央研究所報告
〔不許複製〕
編集・発行人 一般財団法人 電力中央研究所
材料科学研究所長
神奈川県横須賀市長坂2-6-1
電話 046 (856) 2121 (代)
e-mail msrl-rr-ml@criepi.denken.or.jp
発行·著作·公開 一般財団法人 電力中央研究所
東京都千代田区大手町1-6-1
電話 03 (3201) 6601 (代)

