

電気自動車用ニッケル金属水素化物電池 の熱挙動解析

Heat Behavior Analysis of Nickel Metal Hydride Batteries for Electric Vehicles

佐藤 登* 八木 一彦*
Noboru SATO Kazuhiko YAGI

要 旨

1997年の5月からカリフォルニア州に供給されたホンダの電気自動車「EV PLUS」には、1991年から開発を始めたニッケル金属水素化物電池(以下、Ni-MH電池と略す)が搭載されている。電気自動車用電池は民生用電池とは異なり、苛酷な環境下で使用されるが、特に温度環境は電池自体の発熱とあいまって、電池特性や寿命に大きな影響を与える。そのために電池材料の開発、電池構造設計、搭載技術に至るまで、熱マネジメント技術が不可欠になる。ここでは、Ni-MH電池の熱挙動を電池反応熱やジュール熱などの因子に分解し、今後の電池開発に関する方向性を議論する。

ABSTRACT

Nickel Metal Hydride batteries (Ni-MH) that had been developed since 1991 are applied for HONDA's "EV PLUS" launched on California state in May, 1997. Batteries for EV are quite different from consumer batteries, in particular, temperature condition affects battery performance and cycle life remarkably in accordance with heat generation due to battery itself. Accordingly, heat management technology including the development of battery materials, the structural design of battery module or pack, and installing system is strongly demanded. In this report, battery development logic would be discussed through the heat behavior analysis of Ni-MH batteries which would be decomposed to several factors like battery reaction heat or electric heat etc.

1. はじめに

近年、電気自動車の開発がしのぎを削っているなか、エネルギー領域としての電池技術の進化が目覚ましい。従来の鉛電池から、高性能タイプのNi-MH電池、リチウムイオン電池(Liイオン)、ナトリウム塩化ニッケル電池(Na-NiCl₂)などの系統に大きな期待が寄せられている。なかでもNi-MH電池は性能、信頼性、安全性の面で一歩抜きんでており、実用化という観点では既に市場実績で二年目を迎えている。

しかしNi-MHやLiイオン電池のような常温型電池は熱の影響を受け易く、特に50℃以上の領域では充電効率や寿命特性が低下する場合があります。発熱制御が重要になっている。また、電池系に応じて発熱挙動が大きく変わるこ

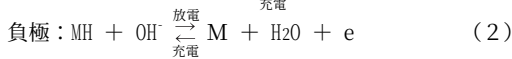
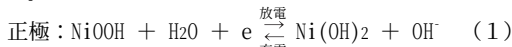
とから、電池反応や発熱因子を十分に考慮したうえでの熱マネジメントが必要になる。しかしながら、これまでに電気自動車用電池の熱挙動を扱った論文はほとんどなく、リチウム電池で一部報告されているにすぎなかった¹⁾。本報告ではNi-MH電池の充放電時の反応、内部抵抗などの熱因子を詳細に解析することで、これまで明らかにされていなかった熱マネジメントの在り方について論理化することを目的とした。

2. Ni-MH電池の原理と発熱機構

水酸化ニッケルNi(OH)₂の正極と水素吸蔵合金の負極および水酸化カリウムと水酸化リチウムの水溶液を電解液とするNi-MH電池の充放電反応は式(1)および(2)で表さ

*栃木研究所

れる。



すなわち、Fig.1に示すように水酸化ニッケルは充電時に水素(H)イオンを放出し、オキシ水酸化ニッケルとなり、一方の水素吸蔵合金はFig.2に示す構造で、充電時にH原子を吸蔵するSolid State反応である。詳細な正極の状態変化はFig.3のように表され、したがってニッケルの価数は2価(厳密には2.2価)から3価(厳密には3.4価)まで変化する。

一般に電池は充放電反応の段階で、発熱または吸熱を伴う。電池反応における発熱は、可逆電池が定温定圧での熱力学的関係を保ち、その結果、電気的工作に相当するギブスの自由エネルギー変化 ΔG により式(3)で表現される。

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (3)$$

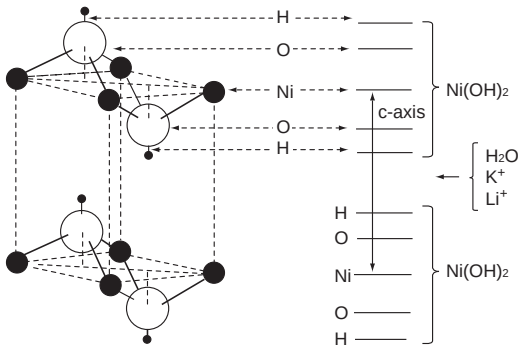


Fig.1 Crystal structure of nickel hydroxide as positive active material ²⁾

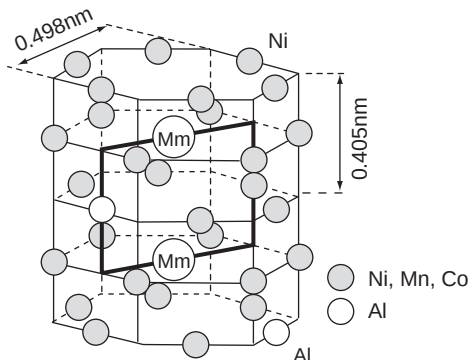


Fig.2 Crystal structure of metal hydride alloys as negative active material ³⁾

ここで ΔH は電池反応のエンタルピー変化、 T は絶対温度、 ΔS は電池反応のエントロピー変化である。電池反応が可逆的に進行する場合、充電時と放電時とでは反応が逆になるため熱の出入りも逆になる。式(3)の $T \Delta S$ が電池反応における熱エネルギーに相当し電池反応熱 Q_r として式(4)で表現される。

$$Q_r = T \Delta S = T(-\delta \Delta G / \delta T) \quad (4)$$

一方 ΔG は電池の起電力を E_e 、ファラデー定数を F 、電池反応に関与する電荷数を n とすると式(5)が成立するため、式(4)は式(6)に変換できる。

$$\Delta G = -n F E_e \quad (5)$$

$$Q_r = n F T (\delta E_e / \delta T) \quad (6)$$

しかし、実際の電池の端子電圧 E_f は電池の電気化学的分極によって電極電位である平衡起電力からずれるため、この分極によるエネルギー損失分の発熱 Q_p を伴うことになる。この Q_p は充電時も放電時も発熱である。さらに電池反応では電解液の分解による副反応や自己放電なども生じ、これらに相当する Q_s の熱因子が現れる。また電池の電気的抵抗成分がもたらすジュール熱 Q_j も加わるため、電池反応の総発熱量 Q_t は式(7)で表現される。

$$\begin{aligned} Q_t &= Q_r + Q_p + Q_s + Q_j \\ &= n F T (\delta E_e / \delta T) - n F (E_e - E_f) \\ &\quad + Q_s + Q_j \end{aligned} \quad (7)$$

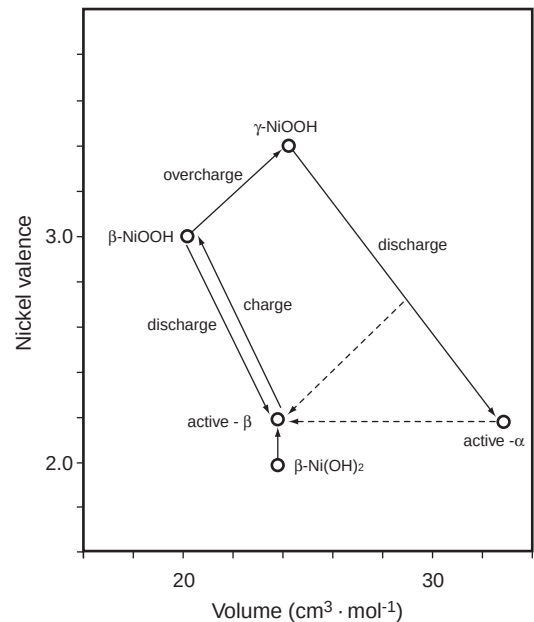


Fig.3 Chemical status of positive electrode during charge and discharge process ²⁾

3. Ni-MH電池の熱挙動

3.1. 充電時の熱挙動

充電時での反応では電池反応熱成分 Q_r は発熱となるため、式(7)の項の中では主要因子となる。また充電後期では電解液の分解に伴う副反応が現れ、さらに過充電領域では電解液の分解反応のみとなるため、 Q_s 項が大きく関与する。充電時の電流と電気抵抗成分によって決まるジュール熱は充電電流を固定すると固有値になる。放電時では電池反応熱成分 Q_r が吸熱となるため、充電時に比べて電池反応から生じる熱ストレスはない。自己放電などの大きな電池ではこれに相当する吸熱も無視できなくなるが、現在実用化されているNi-MH電池の自己放電は小さく、熱挙動を解析する上では無視できるレベルにある。また正常放電の場合には電解液の分解に伴う副反応などは現れないため、 Q_s の項は考慮しなくてもよい。逆に、放電時は電気自動車の走行段階での取り出し電流に左右され、加速時等に大電流が流れる段階でジュール熱として発熱する分が無視できなくなる。以上のように、充電時と放電時では関連する支配的な熱因子が異なってくることに注目する必要がある。

3.2. 熱挙動因子の解析

3.2.1. 電池反応熱： Q_r

Ni-MH電池における反応熱は、上記式(2)の充電時に水素吸蔵合金が水素原子を取り込み、金属水素化物になる際の発熱であり、これと等価の吸熱が放電時に生じることになる。式(8)で表現される熱量 Q_I は、水素吸蔵合金の組成により一義的に決まる固有値を示す。

$$M + H \rightarrow MH + Q_I \quad (8)$$

実用化されたNi-MH電池の負極はMm(Ni,Al,Co,Mn)₅系のAB₅型希土類合金であり、その生成熱 Q_I は-29.3kJ/H₂molである。電池の充電時電流を I_c とすれば、これに伴う単位時間当たりの電池反応熱 Q_r は式(9)のように計算される。

$$Q_r = 29.3[\text{kJ/mol}] / (96487[\text{A} \cdot \text{s/mol}] / 3600[\text{s/h}]) \cdot 1/2 \cdot I_c = 0.547 \cdot I_c \quad [\text{kJ/h}] \quad (9)$$

すなわち単位時間当たりの電池反応熱は充電電流の一次関数で表現される。

3.2.2. 分極損失発熱： Q_p

実際の電池反応で理論起電力からずれる分極の原因

は、電池反応過程で原子の拡散や移動に要するエネルギーが必要とされるためである。Ni-MH電池の場合は、正極と負極との間で行き交う水素(H)原子の拡散や移動が支配因子になる。また水素吸蔵合金は組成系によってサイクルの経過とともに酸化されやすいものもあり、この場合、分極が増大していく原因となる。発熱制御の観点からは、分極の小さな組成系の設計が鍵になる。

もっとも、この分極に伴う抵抗成分 R_p は、電池の全内部抵抗 R_t の一部に相当する反応抵抗成分として出現することから、電気的抵抗成分を R_e と表現すると R_p は式(10)のように表され、この時の単位時間当たりの分極損失熱 Q_p は放電電流を I_d とすると式(11)となる。充電の場合も I_d を I_c に置き換えるだけで同一になる。

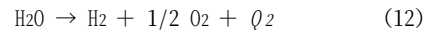
$$R_p = R_t - R_e \quad (10)$$

$$Q_p = I_d^2 \cdot R_p [\text{W}] = 3.595 \cdot I_d^2 \cdot R_p \quad [\text{kJ/h}] \quad (11)$$

しかしこの発熱量は全ジュール熱として出現するため、分極損失発熱 Q_p は直接求めることはできなく、式(10)の全抵抗成分から分極抵抗成分を分離し、その抵抗成分に相当する発熱量として算出する必要がある。

3.2.3. 副反応発熱： Q_s

Ni-MH電池の代表的な充電プロファイルを図4.4に示す。ここでは充電後期から式(1)および(2)の主充電反応以外に、式(12)で示されるアルカリ電解液の溶媒である水の分解反応が生じる。この際の理論分解電圧 E_e は式(3)および(5)から式(13)として求めることができる。

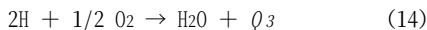


$$E_e = -(\Delta H - T \Delta S) / n F \quad (13)$$

式(12)で示される ΔH は-285.9kJ/mol、 $T \Delta S$ 項は25°C条件下で-48.6kJ/mol、また n は2、 F は96487クーロン(96.4 kJ/V)であるから、式(13)より理論分解電圧 E_e は1.23Vとなる。すなわち、25°Cの条件下では充電電位が1.23Vに到達すると副反応である水の分解を生じることになる。しかし実際の充電では、主反応の反応効率が充電後期から低下してくるため、この臨界電位に到達する前から副反応を伴い始めることおよび臨界電位を超えても正極での酸素発生過電圧の影響で、すぐには副反応のみに転移していかないなど、実際面ではより複雑になる。正極の酸素発生過電圧で副反応生成が支配される理由は、密閉型Ni-MH電池では反応制御を目的として正極容量に対し負極容量を大きく設計するため、その結果とし

て正極容量支配となることで充電反応が正極側で早く終了することによる。

さて上記したように副反応式(12)により、正極側で生じた酸素は対極である負極の水素と反応し水を生成するが、これは再結合反応と称され、電解液の水に帰る反応である。すなわち式(12)の逆反応で式(14)となり、この時 Q_3 に相当する水の生成熱-285.9kJ/molを生じるため、これが充電後期から過充電にかけての電池の発熱として現れる。



したがって、過充電を長く続ければ続けるほど発熱の程度が増幅され、結果として電池温度を自ら上げることになる。

電池の充電時電流を I_c とすれば、これに伴う単位時間当たりの副反応生成熱 Q_s は、式(15)のように計算できる。

$$Q_s = 285.9[\text{kJ/mol}] / (96487[\text{A} \cdot \text{s/mol}] / 3600[\text{s/h}]) \\ \cdot 1/2 \cdot I_c = 5.334 \cdot I_c \quad [\text{kJ/h}] \quad (15)$$

すなわち、単位時間当たりの発熱量は充電電流の関数になる。

3.2.4. 電気的抵抗成分のジュール熱： Q_j

電池の内部抵抗に依存する発熱がジュール熱として現れるが、式(10)に示したように内部抵抗は電気的抵抗と分極に基づく反応抵抗とから構成され、そのトータルとしての発熱を生じる。後者の発熱は3.2.2.に示した通りであるが、電気的抵抗成分の単位時間当たりの

ジュール熱 Q_j は、放電電流を I_d とすると式(16)で示される。充電時は充電電流 I_c で置き換えるだけで同一である。

$$Q_j = I_d^2 \cdot R_e [\text{W}] = 3.595 \cdot I_d^2 \cdot R_e \quad [\text{kJ/h}] \quad (16)$$

したがって、このジュール熱を下げるためには電池の電気的抵抗成分 R_e をできるだけ小さくする材料設計と構造設計が必要になる。電気的抵抗成分は集電体と電極活物質間をつなぐ電流ネットワークや非導電材であるセパレータ、あるいは電解液などが支配的になる。

R_t 成分の抵抗はFig.5に示す通り放電状態(DOD)により変化し、DOD値の大きいゾーンで増大する。この原因はFig.6に示す通り、正極活物質であるオキシ水酸化ニッケルの導電率が格子欠陥濃度である酸化値に比例し、このためオキシ水酸化ニッケルの還元(放電)に伴い導電率が低下するためである。また、電解液の電気伝導率は温度によってFig.7のように変化するため、電池温度が低温側にシフトすると電池の内部抵抗が増大することになる。

3.2.5. 充放電時の熱収支

(1)副反応を伴わない充電時の熱収支

この時の単位時間当たりの熱収支 Q_c は 式(17)で表現される。この時、 Q_s はゼロである。

$$Q_c = Q_r + Q_s + Q_p + Q_j = 0.547 \cdot I_c + 3.595 \cdot I_c^2 \cdot R_p + 3.595 \cdot I_c^2 \cdot R_e = 0.547 \cdot I_c + 3.595 \cdot I_c^2 \cdot R_t \quad [\text{kJ/h}] \quad (17)$$

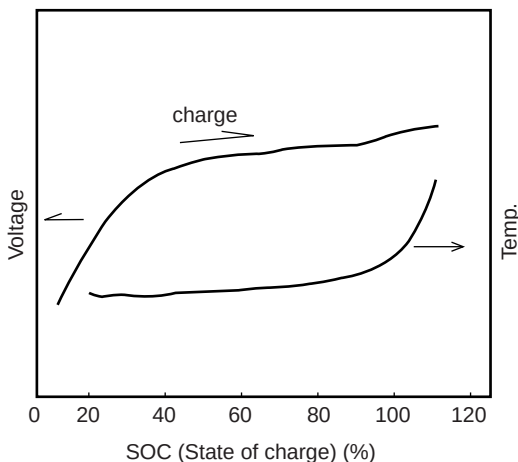


Fig.4 Representative charge profile of Ni-MH batteries

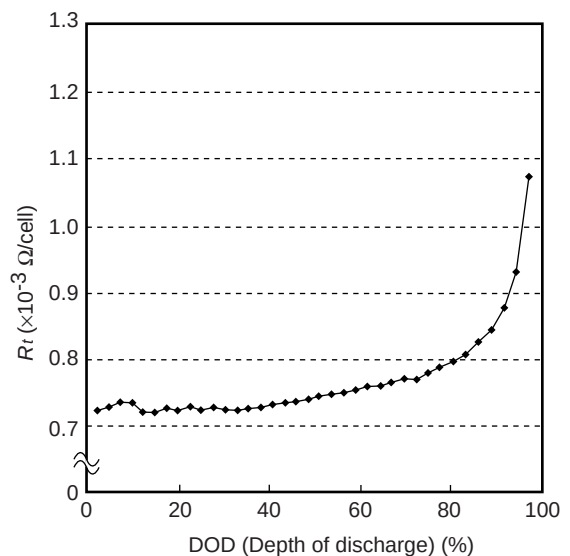


Fig.5 Dependence of internal resistance: R_t on DOD

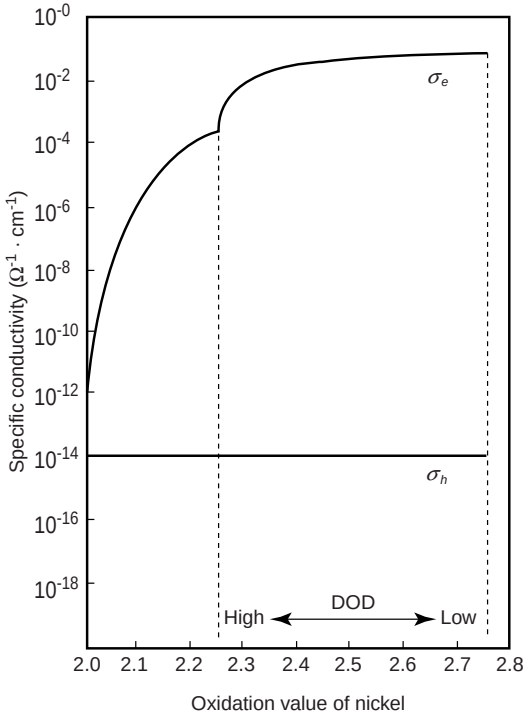


Fig.6 Relationship between oxidation value of NiOOH and electron conductivity (σ_e), hole conductivity (σ_h)²⁾

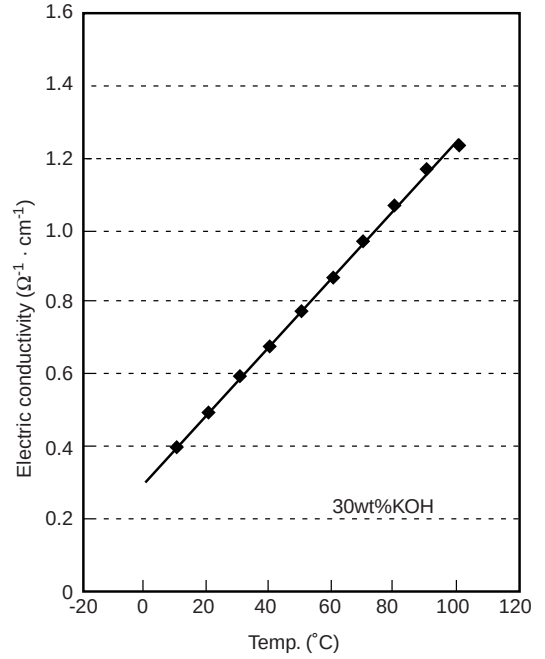


Fig.7 Temperature dependence of electric conductivity of electrolyte

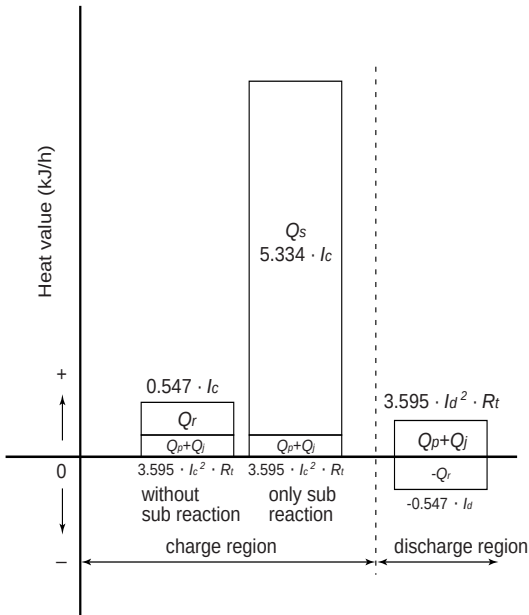


Fig.8 Heat income and outgo model of Ni-MH batteries during charge and discharge process

(2) 副反応のみの充電時の熱収支

この時の単位時間当たりの熱収支 Q_c は 式(18)で表現される。この時、 Q_r はゼロである。

$$Q_c = Q_r + Q_s + Q_p + Q_j$$

$$= 5.334 \cdot I_c + 3.595 \cdot I_c^2 \cdot R_t \quad [\text{kJ/h}] \quad (18)$$

すなわち、式(17)で観測される電池反応熱 Q_r に対し、式(18)の副反応熱 Q_s の比率は約10倍にも達し、圧倒的に高くなる。

(3) 放電時の熱収支

この時の単位時間当たりの熱収支 Q_d は式(19)で表現される。この時、 Q_s はゼロである。

$$Q_d = Q_r + Q_s + Q_p + Q_j$$

$$= -0.547 \cdot I_d + 3.595 \cdot I_d^2 \cdot R_t \quad [\text{kJ/h}] \quad (19)$$

この関係をFig.8に示す。副反応を伴わない充電領域では、電池反応熱とジュール熱の合算値となるが、副反応のみになる段階で式(14)のリコンビネーションによる発熱が支配的となり、充電時には二段階の発熱を考慮する必要がある。但し、厳密にはこの中間段階も存在する。これに対し放電時には、ジュール熱と吸熱方向の電池反応熱となり、この結果、式(20)が成立する場合に全体の発熱量が理論上ゼロになる計算である。

$$I_d \cdot R_t = 0.152 \quad (20)$$

3.2.6. Ni-MH電池の熱挙動の実験

ホンダ「EV PLUS」に搭載されているNi-MH電池の熱挙動を実測することにより、上記理論計算との相関性について考察した。

(1) 副反応を伴わない充電時の熱収支

式(17)に対し I_c と R_t を定めれば単位時間当たりの発熱量が計算される。充電電流 I_c は4kWの定電力充電によるため、Fig.9のようにSOCに応じて変動する。また、電池の内部抵抗 R_t も前記した理由により、図のごとく変化するため、結果として単位時間当たりの総発熱量はFig.10のように計算される。さらにこの時の実測値を図中に示す。計算値と実測値はほぼ一致を見るが、実測値の中でSOC100%の手前から右上がりになるのに対し、計算値でフラットになる理由は以下の通りである。計算上では充電電100%までは副反応は進行しない扱いとしていて、 Q_s をゼロとしているが、実際の電池反応では充電後期から副反応を伴うことで Q_s を無視できなくなるためである。しかしいずれにせよ、この領域での発熱は以降の過充電領域における発熱に比べかなり小さい値をとる。その大部分はジュール損失熱 Q_j ではなく、反応熱 Q_r である。例えば、SOC50%における充電電流 I_c は11.9A、 R_t は $7 \times 10^{-4} \Omega$ であるから、式(17)より Q_r は6.5kJ/h、 $(Q_p + Q_j)$ は0.36kJ/hという関係になり、反応熱はジュール熱の18倍に相当する結果となる。

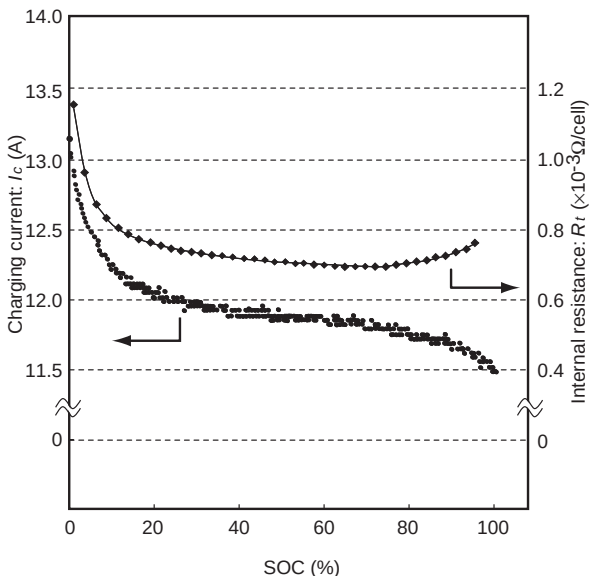


Fig.9 Charging current : I_c profile with 4kW constant power and internal resistance: R_t in accordance with SOC

(2) 副反応のみの充電の熱収支

式(18)に従い充電電流 I_c および内部抵抗 R_t を定め、単位時間当たりの発熱量を求める。このとき I_c は11.5A、 R_t は $8 \times 10^{-4} \Omega$ であるから、 Q_s は61.34kJ/h、 $(Q_p + Q_j)$ は0.38kJ/hという関係になり、副反応熱はジュール熱の161倍にも達する。

一方、Fig.10の単位時間当たりの発熱量実測データを、時間に対し積分した総発熱量をFig.11に示す。

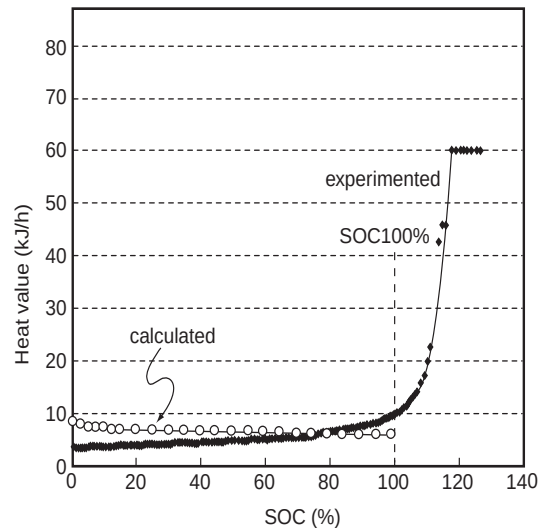


Fig.10 Comparison of calculated and experimented heat value: Q_c during charge without sub reaction

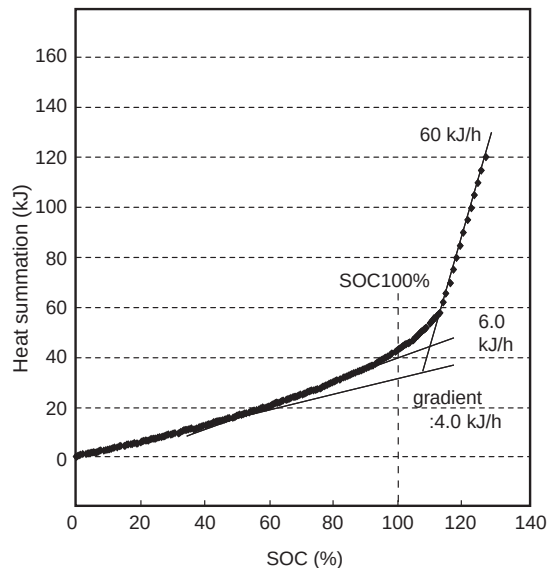


Fig.11 Heat summation obtained by the experimented data in Fig.10

グラフの勾配は単位時間当たりの発熱量に相当するが、この勾配からの変曲点が105%近辺に観測される。

(3) 充電時発熱の上限

式(18)に Q_r 項： $0.547 \cdot I_c$ を加えた値が発熱の上限となる。すなわち、実際には有り得ない条件であるが主反応と副反応が各々最大に進行している場合に相当する。 Q_r は6.29kJ/hであるから、この場合のトータルの単位時間当たりの発熱量は68.01kJ/hとなる。図の勾配からもこの結果は矛盾しないことが確認され、計算による発熱量予測の確からしさが証明される。

4. Ni-MH電池の発熱制御技術

3.2.5.(3)に述べたように、Ni-MHの放電側では、電池反応熱が吸熱方向となる効果のために、実際の使用段階では大きな問題とならない。発熱制御は主に充電側の議論であり、以下の論理で表現できる。すなわち、Ni-MH電池の場合の電池反応熱 Q_r は原理上避けられないわけで、発熱制御技術としてはジュール損失熱 Q_j と副反応熱 Q_s の制御が重要になる。但し、電池反応熱 Q_r を含めたすべての発熱項に対し充電電流が関与するため、充電電流を大きくすればするほど発熱の増大につながるものが容易にわかる。したがって急速充電のシステムは発熱を顕著に促進させる外的因子になる。ジュール損失熱の低減は、3.2.2. および3.2.4. に述べた通りで、反応抵抗と電気的抵抗成分の低減に他ならない。

3.2.5. に示したごとく、充電時の発熱は副反応によるリコンビネーションで加速されることから、 Q_s の制御が極めて効果的である。そのための制御技術としては、1)リコンビネーションを発生しない段階での充電制御、2)充電電流の抑制、3)リコンビネーションが起こりにくくなるための酸素発生過電圧の制御が挙げられる。しかし1)の方法ではフル充電することができなく、電池の保有する容量を最大限取り出せなくなる。当然のごとく、電池の充電エネルギー効率は100%にはならないため、電池容量を最大に取り出すためには100%以上の充電が必要になるが、この場合にはいかに最小限の過充電領域で充電制御できるかがキーになる。2)の場合では、電気自動車の充電時間を考えた場合、最大でも8時間以内の充電が必要となり、例えば100Ah級のNi-MH電池の場合には12.5A以上の平均電流が要求される。

さて3)の制御技術は電池開発にあたって基本的なブレークスルー技術となる。Fig.4に示したように、充電後期のプロファイルが決め手になる。この時、正極では式(21)に従い酸素が発生するが、この酸素発生度合いは正極の活物質組成に支配される。すなわち、正極組成系によって酸素発生を遅らすことのできる過電圧 η を大きくすることが可能である。この関係を電位モデルを用いFig.12に示す。



電気化学反応速度を表す電流密度を I 、電極反応の触媒性を示す交換電流密度を I_o とすれば、酸素発生過電圧 η との関係は式(22)で表される。ここで z は反応の透過係数である。

$$I = I_o \{ \exp(z n F \eta / R T) - \exp[-(1-z) n F \eta / R T] \} \quad (22)$$

さらに k_o を標準速度定数として表せば、式(21)に対する交換電流密度 I_o は式(23)のように表現できる。

$$I_o = n F k_o [(OH^-)^2]^{1-z} \cdot [(O_2)^{1/2} \cdot (H_2O)]^z \quad (23)$$

式(21)の正方向の分極に対する過電圧 η は、式(22)の第1項により表され式(24)となる。

$$\eta = R T / n F \cdot \ln(I / I_o) \quad (24)$$

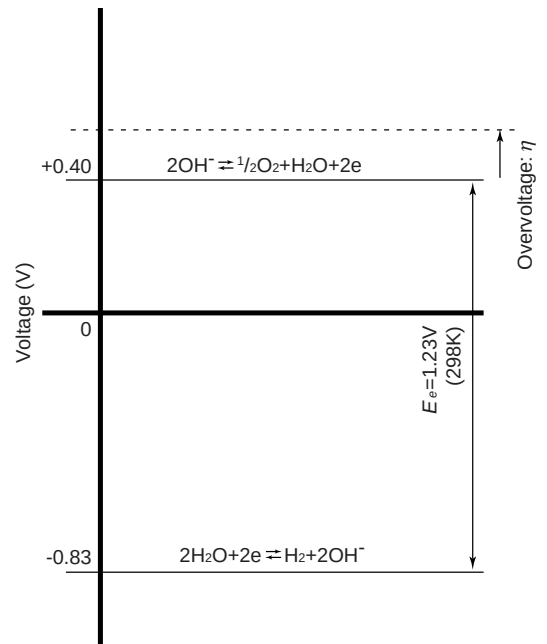


Fig.12 Voltage model of oxygen generation on positive electrode and hydrogen generation on negative electrode

正極組成の開発は式(21)の反応の交換電流密度 I_0 を小さくする方向での材料設計であり、その結果、電荷移動に対する障壁を大きくし、式(21)の反応を起こしにくくする効果である。

日本では1980年代の前半から研究され、カドミウム(Cd)や亜鉛(Zn)の添加が効果的であることが確認され実用化された⁴⁾。また最近ではZnより効果的な物質としてイットリウム酸物(Y₂O₃)やイッテルビウム酸化物(Yb₂O₃)が開発され、実用化されている^{5), 6)}。この効果モデルはFig.13に示す通りで、 ΔE が大きいほどその効果が大きくなる。また、この制御技術は高温側でより顕著になるが、その理由は以下による。 E_e は式(13)にあるように温度 T に依存し、高温側になればなるほど E_e が低下し、正極側での酸素発生が起こり易くなるためである。例えば電池温度が45℃の場合の水の理論分解電圧 E_e は1.21Vまで低下する計算になる。

この制御技術を適用すれば、電池自体からの発熱を最低限に抑えることが可能となり、よって発熱抑制のための冷却能力と冷却システムを軽減できる利点が生じる。その分、充電時の電力消費の低減が可能で電気自動車のエネルギー効率の向上に貢献でき、結果的に電気自動車の価値をさらに高めることになる。今後の開発方向も、より高温側での充電エネルギー効率が高められる正極技術の研究に期待がかかる。

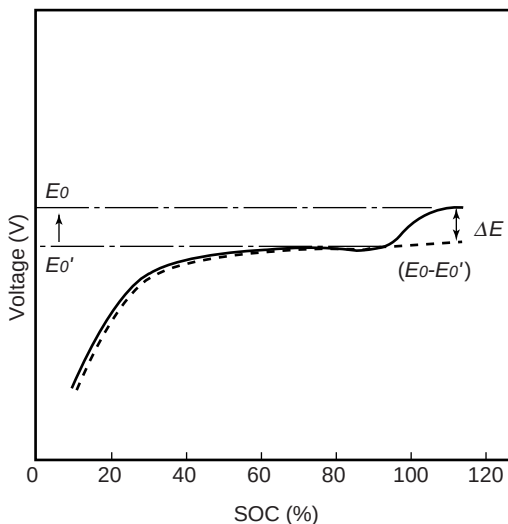


Fig.13 Profile model of oxygen generation voltage during charge process

5. 発熱制御のもたらす効果

発熱制御により得られる効果は多くあり、以下にその概要を記す。発熱を抑えることで出現する効果には、1) 電池寿命の延命、2) 充電受入性向上によるエネルギー効率の向上、3) 冷却補機システムの能力軽減による電力消費の低減とレンジの確保、などが挙げられる。

一般に、電池温度が上昇すると電池の寿命が低下することは良く知られているが、この原因は単純ではない。例えば高温下での負極合金の酸化、電解液の局所分散やセパレータのドライアップなどが複合的に絡んだりする場合があり、温度パラメータを有するアレニウスの式に必ずしも乗らない場合が多い。よってこの温度に対するタフネス向上に向けては、負極合金の耐酸化性の向上、セパレータの電解液保持性の向上が解決策のひとつになる。

3)の冷却補機システムの能力設計は、電池の発熱とそれによる電池の性能低下の度合いによって決定されるが、冷却能力を増大すれば寿命延命に効果的である反面、それに要す電気エネルギーは充電時の電力消費を増大させたり、電気自動車のレンジをその分低下させる結果になる。Fig.14に電池の充電に伴う冷却作動モデルと、その時の冷却効果を示す。

したがって、電池本体の発熱をできるだけ制御できる技術の導入と、必要な冷却能力の設計は重要な要素のひとつである。

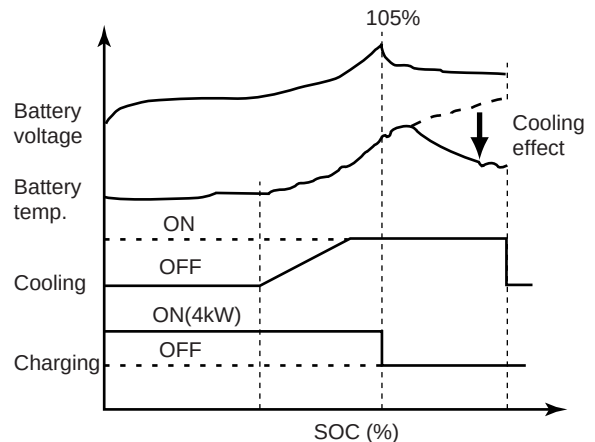


Fig.14 Typical pattern model of charging and cooling

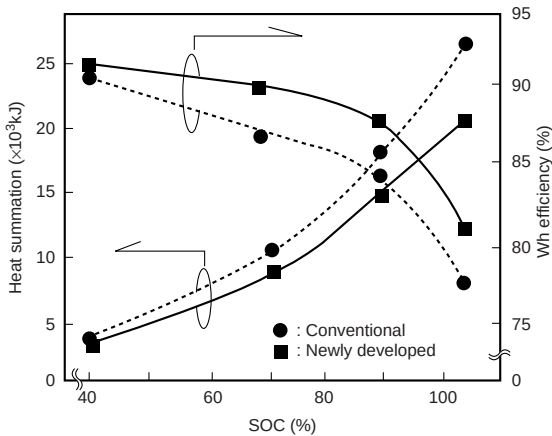


Fig.15 Relationship between total heat value and energy charge efficiency

2)項にあげたエネルギー効率の向上に関しては、発熱の程度と直接関連付けられる。Fig.15には発熱量と充電効率の相関を示す。

従来型のNi-MH電池を標準とし、これに対し電池発熱量を抑制する目的で充電効率を高める改良型を試作し、その差異を比較する。充電開始時の電池温度を45℃と設定したところ、改良型の電池はSOC40%以上の領域で標準型電池に比較して充電効率が5%程度高くなることを確認した。より高温側ではこの差はさらに大きくなることも確認されている。SOC40%以下の領域では差が現れない理由は、副反応の進行がほとんどないことに由来する。この両者間の電池に対する発熱量の差は図中に示した通り、効率向上の改良型で発熱量が抑えられていることがわかる。この発熱量の差は、充電効率の差とほぼ一致し相関性が高いことを示唆するものである。SOC90%のゾーンで両者の電池の充電効率の差は約4%であるが、このゾーンでの総発熱量の差： ΔQ は約1 kWhとなる。27kWh容量の組電池を対象にしていることから、発熱量の差がもたらすエネルギー効率： Wh_{eff} は式(25)により計算される。

$$Wh_{eff} = \Delta Q / 27 \cdot 0.9 \cdot 100 (\%) \quad (25)$$

ΔQ の値を適用すると Wh_{eff} は4.1%と計算され、図の充電効率の差、約4%と一致する。ゆえに充電効率の向上による発熱制御技術は、充電以外に消費される電力を抑制することが可能で、総合的な価値を高める結果をもたらす。

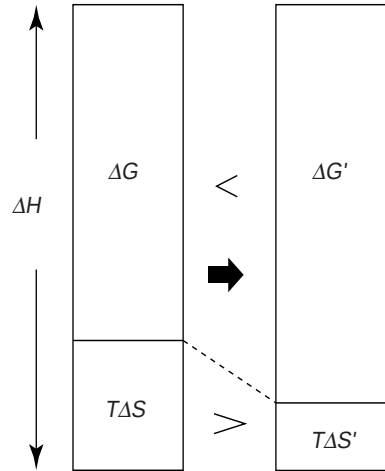


Fig.16 Basic concept of battery development

電池の充電効率を向上させ電池の発熱を抑制すること、取りも直さず電池系のエントロピー変化： ΔS を小さくすることを意味し、よって式(3)で表示されるギブスの自由エネルギー変化： ΔG を大きくすることである。Fig.16に示すように、この考え方は電池の種類がいかであろうと共通した要素であり、今後の高性能電池の研究開発に不可欠な基本要素と表現できる。

6. おわりに

以上のように、電池の発熱は性能面、制御技術あるいはエネルギー効率にと大きく影響する因子であり、よって発熱制御は電池材料研究、電池構造設計、搭載技術のいずれにとっても極めて重要な要素技術である。著者はこれまで、「熱を制するものは電池を制す」という格言を発しながら、電池メーカーとの共同的な開発の中で、その方向性を提示してきた。しかし熱については、まだ多くの解決すべき課題を抱えており、様々な角度からの取り組みと一層のブレークスルーが必要とされていることも事実である。

21世紀は「エントロピーの時代」とも言われるが、エントロピーを増大させないような電池システムの研究開発がますます活発になっていくものと推測される。その意味でも自動車メーカーと電池メーカーが一体となった開発がますます必要になっていく。

記号一覧

- ΔG : ギブスの自由エネルギー変化
 ΔH : 電池反応のエンタルピー変化
 ΔS : エントロピー変化
 T : 絶対温度
 F : ファラデー定数
 Q : 熱量
 Q_r : 電池反応熱
 Q_p : 分極損失発熱
 Q_s : 副反応発熱
 Q_j : 電気的抵抗成分のジュール熱
 I_c : 電池充電電流
 I_d : 電池放電電流
 I_o : 交換電流密度
 η : 酸素発生過電圧
 z : 反応の透過係数
 R_t : 電池全抵抗
 R_p : 分極抵抗
 R_e : 電気抵抗
 η_{eff} : エネルギー効率

参考文献

- 1) 斎藤 他、「リチウムイオン二次電池の充放電における発熱挙動」、電子技術総合研究所彙報、Vol.60, No.,12(1996), pp.771-778
- 2) 電池便覧編集委員会編、「電池便覧」、(1990), pp.230-231、丸善
- 3) N. Sato *et al.*, "Electrochemical Evaluation of Metal Hydride Electrodes", Zeitschrift für Physikalische Chemie, Vol.183, (1994), pp.1297
- 4) M. Oshitani *et al.*, "Alkaline Battery with a Nickel Electrode", US Patent, 4, 985, 318, (1991)
- 5) K. Ohta *et al.*, "Hydrogen and Metal Hydride Batteries", The Electrochemical Society Inc., NJ.,(1994), pp.296
- 6) M. Oshitani *et al.*, "Development of Nickel Metal-Hydride Battery for Electric Vehicles", Proceedings of The 13th International Electric Vehicle Symposium", Osaka,(1996), pp.51

■著 者■



佐 藤 登



八 木 一 彦