

ハイブリッド電気自動車用 ニッケル水素電池の寿命推定

Estimation of Durability of Nickel-Metal Hydride Batteries for Hybrid Electric Vehicles

南 達 郎*
Tatsuo MINAMI

要 旨

ハイブリッド電気自動車用ニッケル水素電池の各種劣化因子の値から電池寿命推定をおこなう手法を検討した。電池の劣化因子は、電池温度と電流負荷および充電状態の範囲である。電池寿命推定は、反応速度論的に劣化反応速度式を作成することにより可能であると予想して、温度と温度以外のストレス因子を含むアイリング反応速度式⁽¹⁾に着目した。その式に対してストレス因子数を追加して、温度以外の劣化ストレス因子である電流負荷と充電状態の範囲の複数因子が適用可能かを検討した。

各種劣化の因子条件で寿命試験を実施したところ、劣化反応速度式の頻度因子が同じ値を示した。この結果、複数因子の適用が可能ことが確認され、この劣化反応速度式を用いて、各劣化の因子を定量化することにより、電池寿命が推定可能となった。

ABSTRACT

A method of estimating the durability of the nickel-metal hydride batteries employed in hybrid electric vehicles based on factors contributing to their deterioration was studied. The factors in battery deterioration are battery temperature, current load and state of charge. Based on the expectation that the formulation of a reaction rate equation employing chemical kinetics would enable the durability of the battery to be estimated, the Eyring equation, which enables consideration of temperature and another stress factor was focused on. The number of stress factors in the equation was increased to study the applicability of current load and state of charge.

It was shown that the values of frequency factors of the various factors in battery deterioration in the equation were the same as those obtained in durability tests. These results confirmed that the modified equation enabled multiple factors to be employed in estimations of battery life. Quantification of each factor in deterioration through the use of this reaction rate equation has enabled the estimation of battery life.

1. まえがき

電気自動車およびハイブリッド電気自動車(以下、HEV)にとって重要な要素の一つである電池には、長寿命が要求されている。その電池寿命は、電池の劣化因子である電池温度と電流負荷および充電状態の範囲(以下、SOC範囲)に大きく左右される。

従来、各種種類の電池寿命を推定する上で電池温度が反応論のアレニウスの式に従うことが一般的に知られていて、電池寿命推定における反応速度論的推定の報告では、温度を基本に劣化反応速度式、もしくはその近似式を作成して寿命を推定^{(2), (3)}している。また、他の劣化因子は、それらの式に単数の因子として追加されているに留まっている。これは、民生用電池の使われ方に代表されるように電流負荷が一定で、複数因子を考慮する必要がなかったためと推

測される。近年、HEVの販売が拡大するにつれ、市場での電池の使われ方すなわち電池温度と電流負荷およびSOC範囲の情報が蓄積されてきた。そして、これらの各種劣化因子の値から電池寿命を推定する手法が要求され、その研究⁽⁴⁾もおこなわれた。しかし、HEV用電池のように、外部環境変化だけでなく、電流負荷変化の多い系をターゲットとし、電池の劣化因子である電池温度と電流負荷およびSOC範囲をすべて網羅した反応速度式の報告はされていない。

そこで、今回着目した反応速度式は、温度および温度以外の依存性であるストレスを含んだアイリング式である。アイリング式の適用例として、半導体デバイスおよびゴム材料などの寿命評価に温度以外のストレス因子として湿度や電流を扱った例^{(5), (6)}がある。アイリング式では、ストレス因子は一つであるが、電池の場合は、劣化因子として温度

*栃木研究所

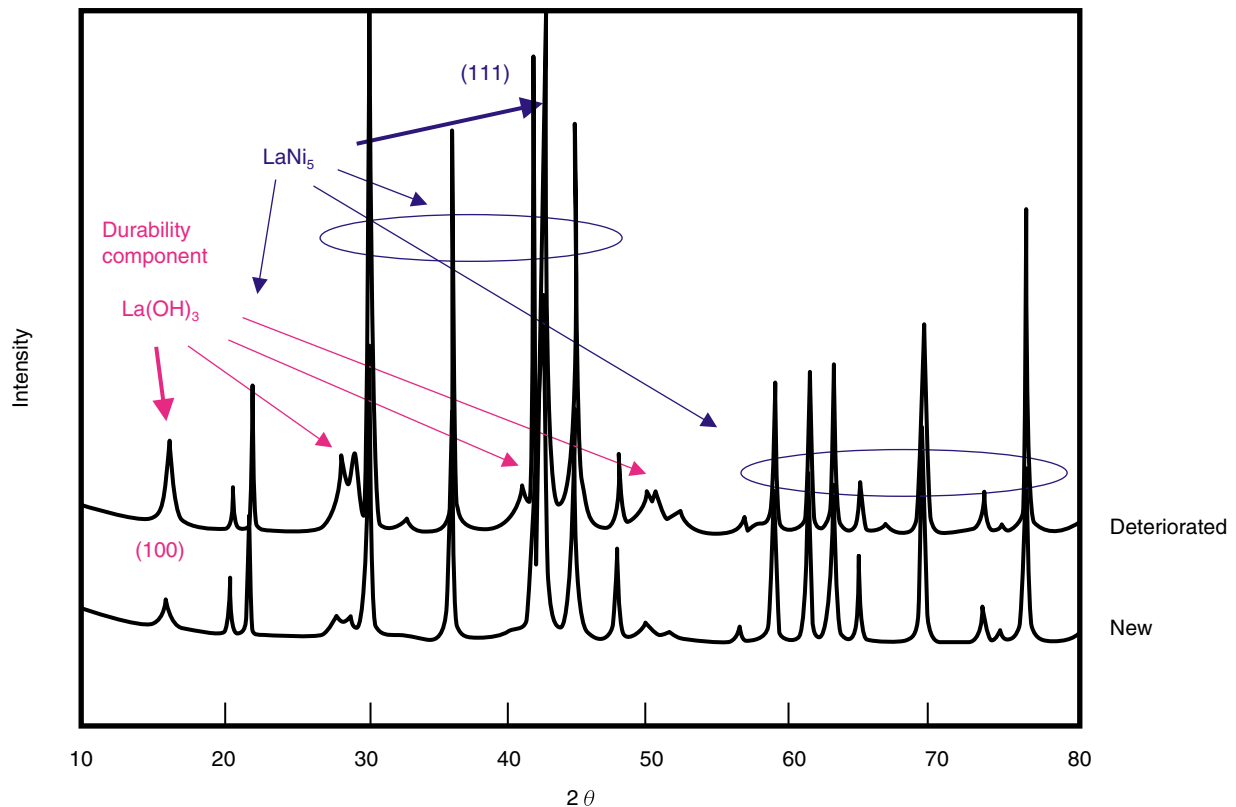


Fig. 1 XRD spectra of new and deteriorated negative electrode

以外に電流負荷とSOC範囲をストレス因子として扱う必要がある。したがって、アイリング式にさらにストレス因子を追加して、複数のストレス因子をもつ電池劣化反応速度式を作成し、その成立性の検証を試みた。

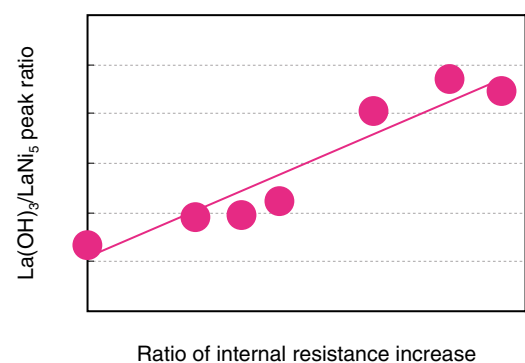
2. 電池劣化と電極劣化化学反応の相関性

HEV 用電池として主に用いられているニッケル水素(以下, Ni-MH)電池の主な劣化メカニズムとしては, 負極の水素吸蔵合金活物質の水酸化, 正極のオキシ水酸化ニッケル活物質の酸化や結晶構造変化および電極膨潤によるセパレータの電解液枯渇, さらには正負極活物質の脱落などによる容量および出力低下が挙げられる。このようにNi-MH電池の劣化は, 活物質の酸化および水酸化などの電極劣化化学反応に起因する部分が多く, 反応速度論的解釈が適応しやすい系であると推測される。そこで, この解釈が適切か否かを確認するために, 電池劣化と電極劣化化学反応の関係について解析する。

電池の劣化特性値は, 高出力が要求される電池であるので内部抵抗とした。電極劣化の化学反応については, 電極構造解析をおこない, 劣化成分の挙動を調査した。初期と劣化後の負極電極の構造解析をX線回折(以下, XRD)を用いておこない, その結果を Fig. 1 に示した。この電池の負極は希土類系水素吸蔵合金で, 主成分はランタンニッケル(以下, LaNi_5)である。劣化後に劣化成分である水酸化ランタン

(以下, La(OH)_3)のピークが初期に対して増加していることが確認された。

そして, 劣化成分の増加と内部抵抗の増加との関係について考察した。異なった内部抵抗値の負極電極について同様に XRD による構造解析を実施した。ここで, La(OH)_3 劣化成分量は, La(OH)_3 のピーク強度を LaNi_5 のピーク強度で除したピーク強度比で表現した。強度比に採用したピークは, La(OH)_3 と LaNi_5 でのそれぞれの最大強度ピーク値であり, La(OH)_3 で(100)面, LaNi_5 で(111)面に相当する。また, 内部抵抗の増加の指標として, 内部抵抗の増加量を初期の内部抵抗値で除した内部抵抗増加率を用いた。そして, La(OH)_3 劣化成分量と内部抵抗増加率との関係を解析し, その結果を Fig. 2 に示した。内部抵抗増加

Fig. 2 Relation between $\text{La(OH)}_3 / \text{LaNi}_5$ peak ratio and ratio of internal resistance increase

率の増加に伴い $\text{La}(\text{OH})_3$ 劣化成分量が増加し、相関性があることが確認された。このことから、電池劣化メカニズムに電極劣化の化学反応が寄与していると判断できるので、反応速度論的な取り扱いが可能ことが確認された。また、内部抵抗増加率と電極劣化化学反応量が比例することもわかり、内部抵抗増加速度を電池劣化反応速度として用いることが可能である。

3. 電池劣化反応速度式

電池劣化反応速度式を導くにあたり、着目した反応速度式はアイリング式である。この式は反応の温度依存性について着目し、温度以外のストレス因子を含み一般化したものである。劣化量を x とし、反応速度を K とすると、次式で表される。

$$dx/dt = K, K = a(kT/h) \cdot \exp(-\Delta E/kT) \cdot S^a \quad (1)$$

a : 定数
 k : ボルツマン定数
 h : プランク定数
 ΔE : 活性化エネルギー
 T : 絶対温度
 S : 温度以外のストレス因子
 a : 定数

温度 T の狭い領域であれば次の式で表される。

$$K = \Lambda \cdot \exp(-\Delta E/kT) \cdot S^a \quad (2)$$

Λ : 定数

一方、温度依存性のみを扱うアレニウスの式は次式で表される。

$$K = A \cdot \exp(-\Delta E/kT) \quad (3)$$

A : 定数

アイリング式は、アレニウス式と比較するとストレス因子が加わった式である。さらに、式(2)は、ストレス因子だけに着目すると、次式で表される。

$$K = B \cdot S^a \quad (4)$$

B : 定数

このように、式(4)は、温度以外のストレス、例えば熱疲労(冷熱サイクル)の劣化の場合などに使用されている。また、定数 Λ , A , B , は、反応速度論では頻度因子⁽⁷⁾と呼ばれている。

今回、温度以外のストレス因子が2つ含まれる反応速度式を、アイリング式を応用して式(5)のように推定した。2つのストレス因子は、電流負荷と SOC 範囲である。

$$K = \Lambda \cdot \exp(-\Delta E/kT) \cdot S_1^a \cdot S_2^b \quad (5)$$

S_1 : 第1ストレス因子
 a : 定数
 S_2 : 第2ストレス因子
 b : 定数

4. 検証方法および結果

4.1. 検証方法

式(5)の各定数は、次のようにして求められる。まず、劣化反応速度 K は、劣化量すなわち内部抵抗増加量 x を寿命試験時間 t で除した値として求める。次に温度因子定数 $-\Delta E/k$ と各ストレス因子の定数 a および b を各因子別に特性解析することにより求め、これらの各劣化因子定数を式(5)に代入し、頻度因子 Λ を除いた劣化反応速度式を完成させる。そして最後に、試験に用いた各種劣化因子条件を式(5)に代入し、未知数部分である頻度因子 Λ を求める。

この式(5)が電池劣化反応速度式として成立するためには、温度と電流負荷およびSOC範囲の異なった条件において、頻度因子が一定であることが必要である。その確認方法は、各劣化因子の条件を変えた寿命試験をおこなうことで可能である。

次に各劣化因子定数の具体的な求め方を示す。HEV用Ni-MH電池の劣化反応である $\text{La}(\text{OH})_3$ 生成化学反応は、高温で反応成分の衝突頻度が上がることにより反応速度が上がり、電流負荷とSOC範囲が大きいほど、電極での反応表面積が増え反応速度が上がる。よって、各単一因子では、温度は式(3)に従い、電流負荷とSOC範囲負荷は式(4)に従うことが容易に理解できる。

まず温度因子定数 $-\Delta E/k$ は、温度だけに着目することで求められ、式(3)のアレニウス式が使える。式(3)は、両辺の対数をとると、次式に変換できる。

$$\ln K = \ln A - \Delta E/kT \quad (6)$$

劣化反応速度 K は、 $K = x/t$ と表されるので、式(6)は $x=1$ の場合、次式のように表される。

$$\ln(1/t) = \ln A - \Delta E/kT \quad (7)$$

温度の逆数と反応速度の対数が一次式で表現され、少なくとも2水準の温度と反応速度の関係がわかれば、傾きである $-\Delta E/k$ が求められる。寿命試験は、他のストレス因子条件を一定にし、温度を変化させて実施する。

電流負荷定数および SOC 範囲定数も単一のストレス因子特性だけに着目することで求められる。単一のストレス因子だけに着目した式(4)の両辺の対数をとると次式へ変換できる。

$$\ln K = \ln B + a \ln S \quad (8)$$

Table 1 Test conditions and test times

No.	Test classification for constant calculation			Test conditions			Test time (hr)
	Battery temperature ($-\Delta E/k$)	Current (α)	SOC band (β)	Battery temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Hour rate of charge and discharge current (C)	SOC band (SOC%)	
1	○			35	2	20	2800
2	○		○	45	2	20	1800
3	○	○		55	2	20	1100
4		○		55	3	20	700
5		○		55	5	20	400
6			○	45	2	40	1500
7			○	45	2	60	1200

劣化反応速度 K は、 $K = x/t$ と表されるので、式(8)は $x = 1$ の場合、次式のように表される。

$$\ln(1/t) = \ln B + a \ln S \quad (9)$$

ストレス因子の対数と反応速度の対数が一次式で表現され、少なくとも2水準のストレス因子と反応速度の関係がわかれば、傾きである a が求められる。寿命試験は、温度および他のストレス因子を一定にし、単一ストレス因子を変化させて実施する。

4.2. 寿命試験

実車に搭載された状態での電池寿命を最終的に推定するために、寿命試験には実車走行の充放電プロファイルを用いた。また電極劣化の反応表面積が大きくなるように電流入出力頻度が高いものを選定した。充放電プロファイルとは、単位時間あたりの充放電電流値で表現され、電池評価用充放電装置への制御指示値である。

各劣化因子の値として、温度は試験中の平均電池温度、電流負荷は試験中の平均絶対値電流値、そして SOC 範囲は、試験中の SOC 最大値と最小値との差を採用した。ここで、平均絶対値電流値の単位は、C時間率充放電電流で表現し、1C は1時間で放電できる電流値を意味する。SOC 単位は、SOC% で表現する。実車走行の充放電プロファイルの電流負荷は 2C、SOC 範囲は 20SOC% であった。この条件を標準プロファイルと呼ぶことにする。

そして、標準プロファイルをベースに各ストレス因子において2水準以上の条件違いで寿命試験を実施した。今回の

検証では、電池温度として、35℃と45℃および55℃を採用した。平均電流負荷は、標準プロファイルの 2C と、入出力頻度が標準プロファイルと同じで電流負荷が異なる 3C および 5C を採用した。SOC 範囲は、標準プロファイルの 20SOC% と SOC 範囲を拡大した 40SOC% および 60SOC% を採用した。このようなプロファイルを繰り返し充放電する寿命試験を実施した。各劣化因子の試験条件と試験時間を Table 1 に示した。いずれの劣化因子についても負荷が大きいほど内部抵抗の増加が速く試験時間が短くなった。

4.3. 各劣化因子の定数

寿命試験結果を用いて、各劣化因子の定数を反応速度と劣化因子の関係から求めた。ここで、反応速度の単位を (R%/hr) とする。まず、温度特性結果を Fig. 3 に示す。式

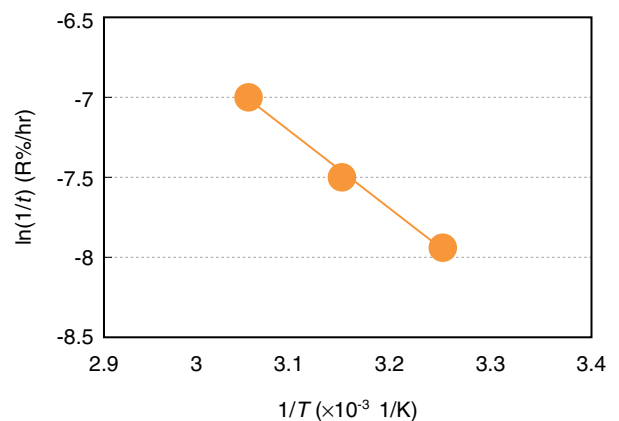


Fig. 3 Relation between inverse of battery temperature and logarithm of reaction rate

(7)から定数を求めるために、劣化反応速度の対数 $\ln(1/t)$ と試験温度の絶対温度の逆数との関係を調べた。温度因子定数 $-\Delta E/k$ としては、一次直線近似の傾きから $-4700(\text{K})$ が得られた。

次に電流負荷特性結果を Fig. 4 に示した。式(9)から定数を求めるために、劣化反応速度の対数 $\ln(1/t)$ と電流負荷 S_1 の対数との関係を調べた。電流負荷定数 α としては、一次直線近似の傾きから $1.1(1/\text{C})$ が得られた。

次に SOC 範囲特性結果を Fig. 5 に示した。式(9)から定数を求めるために、劣化反応速度の対数 $\ln(1/t)$ と電流負荷 S_2 の対数との関係を調べた。SOC 範囲定数 β としては、一次直線近似の傾きから $0.36(1/\text{SOC}\%)$ が得られた。

以上のように、単一劣化因子の定数解析からそれぞれの劣化因子定数が求められた。

4.4. 電池劣化反応速度式の検証

4.3.で得られた各劣化因子の定数を式(5)に代入すると、次式が得られる。

$$K = x/t = A \cdot \exp(-4700/T) \cdot S_1^{1.1} \cdot S_2^{0.36} \quad (10)$$

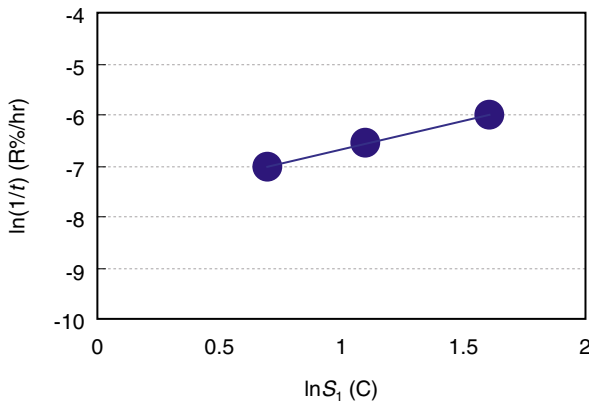


Fig. 4 Relation between logarithm of hour rate of charge and discharge current and logarithm of reaction rate

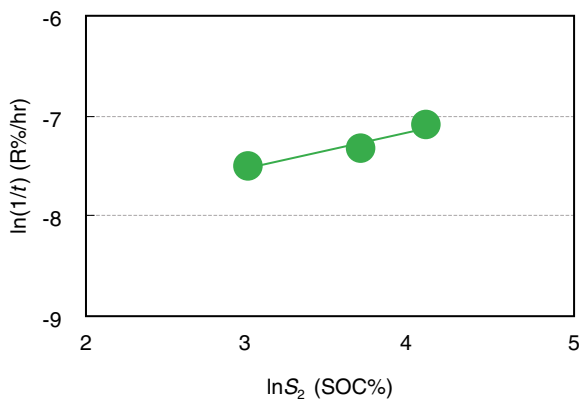


Fig. 5 Relation between logarithm of SOC band and logarithm of reaction rate

Table 2 Test conditions and frequency factors

No.	Test conditions			Frequency factor (R%/hr)
	Battery temperature (°C)	Hour rate of charge and discharge current (C)	SOC band (SOC%)	
1	35	2	20	240
2	45	2	20	230
3	55	2	20	240
4	55	3	20	240
5	55	5	20	240
6	45	2	40	220
7	45	2	60	230

そして、 $x=1$ の場合の各寿命試験条件での頻度因子 A を求めた。その結果を Table 2 に示す。

頻度因子 A は、ほぼ同等な値を示し、平均値として $240 (\text{R\%/hr})$ が得られた。各劣化因子の条件を変えても頻度因子が同等であることから、電池の劣化反応速度式は、アイリング式にストレス因子を追加応用した式(5)で表現できることが確認された。今回の寿命試験に用いた電池においては、次式が成立する。

$$K = x/t = 1/t = 240 \cdot \exp(-4700/T) \cdot S_1^{1.1} \cdot S_2^{0.36} \quad (11)$$

頻度因子は、化学反応における反応分子の衝突数として解釈されている⁽⁸⁾。よって、頻度因子が変化しないことは、化学反応が同一であり、劣化メカニズムが変化しないことを意味する。寿命試験後、電極構造解析を実施したが、電極劣化状態は Fig. 1 に示している劣化状態と同等であることを確認した。また、電池の各劣化因子の劣化に及ぼす影響は、式(11)が示すように相乗作用であることもわかった。

さらに、試験時間 t に着目すると、式(11)から次式が得られる。

$$t = 1/\{240 \cdot \exp(-4700/T) \cdot S_1^{1.1} \cdot S_2^{0.36}\} \quad (12)$$

したがって、試験モードにおける車両速度が既知ならば、試験時間に速度を乗ずることにより走行距離が求められる。実車への応用においては、代表的な走行モードの電池の平均温度と平均絶対値電流負荷およびSOC範囲を定量化することにより、規定劣化量に達するまでの時間および走行距離が推定できることになる。

5. まとめ

HEV用電池の寿命推定に、電池の劣化因子である温度と電流負荷およびSOC範囲を含む、アイリングの式を応用した劣化反応速度式の適用を検討し、次のことが得られた。

- (1) 各異なった劣化因子条件において、劣化反応速度式の頻度因子が同等であったので、劣化反応速度式が成立することが確認された。
- (2) 各異なった劣化因子条件において、劣化反応速度式の頻度因子が同一であることは、劣化メカニズムが同一であることを意味する。
- (3) この劣化反応速度式を用いて、各劣化因子を定量化することにより、電池寿命が推定できることがわかった。今後、実車の電池寿命推定に活用できる。

参考文献

- (1) 鹿沼陽次ほか：信頼性加速試験の効率的な進め方と実際，日本テクノセンター，2002，p.11-12
- (2) 松下電器産業株式会社，福永秀美，蓄電池の寿命予告方法および寿命予告装置：特許第 3136981 号，2001-02-19
- (3) トヨタ自動車株式会社，岡山忍：電池容量予測装置，特開 2000-228227，2000-08-15
- (4) 日産自動車株式会社：Li イオン電池の EV 市場適応性と EV/HEV 電池寿命推定法の検証，EV forum，http://www.itsev.com/j/tech/tech_j24.html，2000
- (5) 安食恒雄，松下電子工業株式会社：半導体デバイスの信頼性技術，日科技連出版社，1993，p.40-43
- (6) 田村優ほか：ゴム・樹脂製品における故障解析と寿命予測，日本テクノセンター，2002，p.201-202
- (7) 慶伊富長：反応速度論第 3 版，東京化学同人，2001，p.5
- (8) 慶伊富長：反応速度論第 3 版，東京化学同人，2001，p.43-45

■ 著 者 ■



南 達郎