Heat behavior analysis of nickel metal hydride batteries for electric vehicles

電気自動車用ニッケル金属水素化物電池の発熱解析

Noboru SATO

HONDA R&D Co., Ltd. Tochigi R&D Center

4630 Shimotakanazawa, Haga-machi, Haga-gun, Tochigi, 321-3393 JAPAN

TEL: 81-28-677-6781 FAX: 81-28-677-6790 e-mail: noboru_sato@n.t.rd.honda.co.jp

(Received 28, August 1998 Accepted 9, November 1998)

Battery development for EV application is quite different from that of consumer battery. In particular, temperature conditions affect battery performances like a cycle life or an energy efficiency remarkably in accordance with a heat generation due to batteries themselves. Accordingly, heat management technologies including the development of battery materials, the structural design of battery module or pack, and the installing system are strongly demanded. The heat behavior of Ni-MH batteries during charge and discharge processes was analyzed and discussed. Heat elements were basically divided to four types of factors corresponding to a battery reaction heat: Q_r , a polarization heat: Q_p , a sub reaction heat: Q_s and a joule heat: Q_j . To minimize the Q_j by introducing an undercharge or a minimum overcharge is effective in order to reduce a heat generation and to increase an energy efficiency during a charge process. And a control technology of oxygen generation from positive electrodes due to a sub reaction of water decomposition is imperative. As an internal resistance of battery dominates a heat generation relating a joule heat and a polarization heat at charge and discharge processes. Eventually, both the material development and the control technology like a charge algorithm should be considered to suppress the total heat generation.

Keywords : Nickel metal hydride battery, Electric vehicle, Heat behavior, Heat management, Exothermic reaction, Endothermic reaction, Entropy control

1. INTRODUCTION

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。従来型の鉛電池から、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Fig.1に示す“HONDA EV PLUS”に搭載され、カリフォルニアの市場で既に二年を経過した。このNi-MH電池は、10セル単位、12Vのモノブロックモジュールの直列接続で、計24モジュール、すなわち総電圧288Vと総重量480kgの大型電池群から構成されている。

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。また、発熱制御が重要になってくる。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

Ni-MH batteries

FIG.1. "HONDA EV PLUS".

報告されているにすぎなかった。¹ 本報告では、1991年より開発に取り組んできた電気自動車用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発熱機構を解析し、さらにその制御技術についての知見を述べる。

II. PRINCIPLE OF NI-MH BATTERY AND HEAT GENERATION

水酸化ニッケル $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 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(1)および(2)式で表される。

すなわち、Fig. 2に示す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. 3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. 4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、電気の仕事に相当するギブスの自由エネルギー変化 ΔG により(3)式で表現される。

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

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、充電時と放電時とは反応が逆になるため熱の出入りも逆になる。(3)式の $T\Delta S$ 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(4)式で表現される。

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

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(5)式が成立するため、(4)式は(6)式に変換できる。

$$\Delta G = -nFE_e \quad (5)$$

$$Q_r = nFT(\partial E_e / \partial T) \quad (6)$$

しかし、実際の電池の端子電圧 E_t 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(7)式で表現される。

$$Q_t = Q_r + Q_p + Q_s + Q_j = nFT(\partial E_e / \partial T) - nF(E_e - E_t) + Q_s + Q_j \quad (7)$$

III. HEAT BEHAVIOR ANALYSIS OF NI-MH BATTERY

A. Heat behavior analysis during charge and discharge

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、(7)式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。放電時には電池反応熱成分 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、加速時等到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。

FIG.4. Chemical status of positive electrode during charge and discharge processes.²

FIG.2. Crystal structure of nickel hydroxide as positive active material.²

FIG.3. Crystal structure of metal hydride alloys as negative active material.³

B. Analysis of heat factors

1. Reaction heat of battery : Q_r

Ni-MH電池における反応熱は、上記(2)式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。(8)式で表現される熱量 Q_r 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。

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_r は-29.3kJ/H₂ mol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(9)式のように計算される。

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

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。

2. Polarization loss heat : 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_i 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(10)式のように表され、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(11)式となる。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。

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

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

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、(10)式的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. Sub-reaction heat : Q_s

Ni-MH電池の代表的な充電プロファイルをFig.5に示す。こ

FIG.5. Typical charge profiles of Ni-MH batteries.

こでは充電後期から(1)式および(2)式の主充電反応以外に、(12)式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(3)式および(5)式から(13)式として求めることができる。

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

(12)式で示される ΔH は-285.9kJ/mol、 $T\Delta S$ 項は25℃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、(13)式より理論分解電圧 E_e は1.23Vとなる。すなわち、25℃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(12)式により、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(12)式の逆反応で(14)式となり、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、過充電を長く続けられ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、(15)式のように計算できる。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。

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

4. Joule heat : 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、(10)式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Ⅲ.B.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(16)式で示される。充電時は充電電流 I_c で置き換えるだけで同一である。

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

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_e 成分の抵抗はFig.6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.7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.8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。

FIG.6. Dependence of internal resistance: R_i on DOD.

FIG.7. Relationship between oxidation value of NiOOH and electron conductivity (σ_e), hole conductivity (σ_h).²

5. Heat income and outgo

(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(17)式で表現される。この時、 Q_s はゼロである。

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

(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(18)式で表現される。この時、 Q_r はゼロである。

$$Q_c = Q_r + Q_s + Q_p + Q_j = 5.334 \cdot I_c + 3.595 \cdot I_c^2 \cdot R_t \quad [kJ/h] \quad (18)$$

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

FIG.8. Temperature dependence of electric conductivity of electrolyte.

FIG.9. Heat income and outgo model of Ni-MH batteries during charge and discharge process.

(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(19)式で表現される。この時、 Q_s はゼロである。

$$Q_d = Q_r + Q_s + Q_p + Q_j = -0.547 \cdot I_d + 3.595 \cdot I_d^2 \cdot R_t \quad [kJ/h] \quad (19)$$

この関係をFig. 9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(14)式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、(20)式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。

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

6. Experiment of heat behavior of Ni-MH battery

“HONDA 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

(17)式に対し I_c と R_i 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.10のようにSOCに応じて変動する。また、電池の内部抵抗 R_i 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.11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。計算上では充電域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

FIG.10. Charging current: I_c profile with 4kW constant power and internal resistance: R_i in accordance with SOC.

FIG.11. Comparison of calculated heat with experimented heat value: Q_c during charge without sub reaction.

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_i は $7 \times 10^{-4} \Omega$ であるから、(17)式より Q_j 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。

(2) 副反応のみの充電の熱収支

(18)式に従い充電電流 I_c および内部抵抗 R_i 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_i は $8 \times 10^{-4} \Omega$ であるから、 Q_j 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.11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としてFig.12に示す。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

(18)式に Q_j 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_j 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。

FIG.12. Heat summation obtained by the experimented data in Fig.11.

IV. CONTROL TECHNOLOGY OF HEAT GENERATION

Ⅲ.B.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、Ⅲ.B.2.およびⅢ.B.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。

Ⅲ.B.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_g 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イクスルー技術となる。Figure 5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(21)式に従い酸素が発生するが、この酸素発生の割合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. 13に示す。

FIG.13. Voltage model of oxygen generation on positive electrode and hydrogen generation on negative electrode.

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_0 とすれば、酸素発生過電圧 η との関係は(22)式で表される。ここで z は反応の透過係数である。

$$I = I_0 \{ \exp(znF\eta/RT) - \exp[-(1-z)nf\eta/RT] \} \quad (22)$$

さらに k_0 を標準速度定数として表せば、(21)式に対する交換電流密度 I_0 は(23)式のように表現できる。

$$I_0 = nFk_0 [(\text{OH}^-)^2]^{1-z} \cdot [(\text{O}_2)^{1/2} \cdot (\text{H}_2\text{O})]^z \quad (23)$$

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

$$\eta = R_i/nF \cdot \ln(I/I_0) \quad (24)$$

正極組成の開発は(21)式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、(21)式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化物(Y_2O_3)やイッテルビウム酸化物(Yb_2O_3)が開発され、実用化されている。^{5,6} この効果モデルはFig. 14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_0 は(13)式にあるように温度 T に依存し、高温側になればなるほど E_0 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_0 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.14. Profile model of oxygen generation voltage during charge process.

V. EFFECT OF HEAT CONTROL

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ます。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。Figure 15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。

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。Figure 16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

FIG.15. Typical pattern model of charging and cooling.

FIG.16. Relationship between total heat value and energy charge efficiency.

は、充電効率の差とは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1kWh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(25)式により計算される。

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

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。

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(3)式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。Figure 17に示すように、この考え方は電池の種類がいかに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。

FIG.17. Basic concept of battery development.

VI. CONCLUSION

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。この結果、現在、電気自動車用電池として実用に供されている電池は、開発当初に比べて飛躍的に発熱制御が向上した特性に進化してきた。

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イクスルーが必要とされていることも事実である。したがって電池材料の開発はもちろんのこと、発熱を起こしにくい使用側での制御技術も併せて確立していく必要がある。

21世紀は「エントロピーの時代」とも言われるが、言い換えれば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。

SYMBOL

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
 Wh_{eff} : エネルギー効率

REFERENCES

- ¹ Y. Saito, K. Kanari, K. Takano and T. Masuda, *Thermal Measurement of a Lithium Secondary Battery*, Research of the Electrotechnical Laboratory, 60, No.12, 771 (1996).
- ² Denchi Binran, (Maruzen, 1990) pp.230-231.
- ³ K.Yagi, M.Onodera, K.Nakaya and N.Sato, *Electrochemical Evaluation of Metal Hydride Electrodes*, Zeitschrift für Physikalische Chemie, 183, 1297 (1994).
- ⁴ M.Oshitani, K.Hasegawa and H.Yufu, *Alkaline Battery with a Nickel Electrode*, US Patent, 4,985,318 (1991).
- ⁵ K.Ohta, *Hydrogen and Metal Hydride Batteries*, The Electrochemical Society Inc., NJ., 296 (1994).
- ⁶ M.Ohnishi, M.Oshitani, K.Takeshima, H.Kawai and M.Nakane, *Development of Nickel Metal-Hydride Battery for Electric Vehicles*, Proceedings of The 13th International Electric Vehicle Symposium, Osaka, 51 (1996).

著者紹介; 佐藤 登 (さとうのぼる)

1978 年 横浜国立大学大学院
 工学研究科修了
 同年 本田技研工業(株)入社
 現在 ㈱本田技術研究所
 チーフエンジニア
 1988 年 東京大学工学博士
 1999 年 "Who'sWho in the World"
 (世界人名事典)に掲載