

ニッケル水素電池の急速充放電時の発熱挙動

学生員 中山 正人* 学生員 福田 健一*
 正員 荒木 拓人* 正員 恩田 和夫*

Thermal Behavior of Nickel-Metal Hydride Battery during Rapid Charge and Discharge Cycles

Masato Nakayama*, Student-member, Kenichi Fukuda, Student-member, Takuto Araki*, Member, Kazuo Onda*, Member

The secondary batteries for the electric vehicle (EV) generate much heat during rapid charge and discharge cycles, when the EV starts quickly consuming the battery power and stops suddenly recovering the inertia energy. The generated heat increases significantly the cell temperature and causes possibly bad influences on the battery performance and the safely requirement. So we have studied the thermal behavior of nickel/metal hydride (Ni/MH) battery during rapid charge and discharge cycles, applying our previous battery thermal model, which have been confirmed to agree with the experimental results at smaller charge current than the rated current. The heat sources by the entropy change, the hydrogen occlusion and the side reaction have been referred to the published data, and the overpotential resistance and the current efficiency, the ratio of main reaction current to charge current, have been measured experimentally through the rapid charge and discharge characteristics with constant current. By using these data our thermal model for Ni/MH battery has estimated its temperature increase, which agrees well with the measured temperature rise, with the root mean square error of 1.5 and 2.1 for charge and discharge cycles, respectively.

キーワード：ニッケル水素電池、過電圧抵抗、急速充放電、発熱挙動モデル、水素吸蔵合金

Keywords: Nickel metal hydride battery, overpotential resistance, rapid charge and discharge, thermal behavior model, metal hydride alloy

1. はじめに

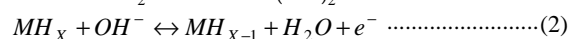
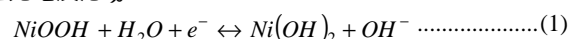
環境汚染とエネルギー資源の多様化への課題から、電気自動車 (EV) やハイブリッド車 (HEV) の開発、実用化が重要となっている⁽¹⁾。これらの駆動用電源として搭載される二次電池に求められる性能として、エネルギー密度や出力密度が高いことは当然であるが、更に長寿命サイクル特性や高信頼性も重視される。その妨げと考えられるのが、電池の発熱である。電池は温度が高い方が充放電特性に優れるため、電池内部に温度分布が生じれば、電流分布が偏り、部分的に過充電や過放電し易く、局所劣化する恐れがある。更に、EV や HEV に搭載される電池は大容量となり、また、発進時やエネルギー再生時に大きな充放電電流が流れ、発熱量は増大し、電池の温度上昇は大きくなり易い。このように、電池の発熱は重要な問題であるので、電池の発熱挙動は明確にしておく必要がある。

我々は EV や HEV の電源として実用化が進んでいるニッケル水素電池に注目し、前報⁽²⁾では 0.5C (1 時間率電流の n 倍を nC とする) までの定電流充電時の温度上昇を解析し、実測温度と比較的良く一致することを報告した。その後、急速充放電時の研究に発展させ、更に広い動作範囲で電池

の発熱挙動を把握することに努めてきた。本報告では、前報の解析モデルを 1C 以上にも適用するために、電池の発熱因子となる過電圧抵抗や充電電流効率などを、前報⁽²⁾と同じ方法で 1C 以上まで再測定した。EV 用ニッケル水素電池 EV-95 の基本性能⁽¹⁾からは、最大放電電流をおよそ 4C と見積もることができる。本報告では、研究対象とした市販の小型ニッケル水素電池の特性より最大充放電電流を 3C とした。更に、自然対流下で電池から室温外気への熱伝達率を前報と同じ方法で再測定したが、今回はこれを電池温度、周囲温度の関数として再整理した。また、電池の熱容量についても前報⁽²⁾とは異なる方法で再測定し、電池温度の関数として再整理した。これらの熱物性値などの測定結果を使って解析モデルで急速充放電時の電池温度を計算し、実測した電池温度と比較したところ、両者はほぼ一致したので、以下に報告する。

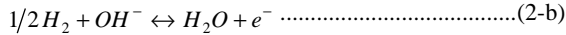
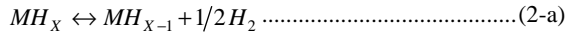
2. ニッケル水素電池の充放電反応と発熱挙動

2.1 充放電反応⁽³⁾ ニッケル水素電池はオキシ水酸化ニッケル $NiOOH$ を正極に、水素吸蔵合金 M を負極に持ち、両者の間を OH^- が移動して充放電が進行する。充放電反応は次の(1)、(2)式で表わされる (左から右を放電、その逆を充電反応)。

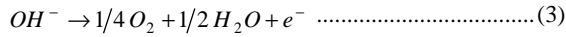


* 豊橋技術科学大学 電気・電子工学系
 〒441-8580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1
 Toyohashi Univ. Tech., Electrical and Electronic Eng.,
 1-1, Hibarigaoka, Tenpaku-cho, Toyohashi, Aichi 441-8580

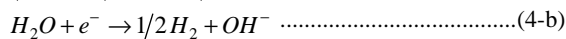
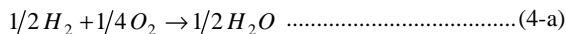
順に正極反応、負極反応を表わす。負極反応は水素吸蔵反応(2-a)式と再結合反応(2-b)式に分けられる。



またニッケル水素電池は電解液に KOH 水溶液を用いるため、充電末期に正極で OH⁻ の電気分解に伴い酸素が発生し、発生した酸素は負極に漏れて水と反応して OH⁻ に戻る。これを副反応といい、(3)式の正極副反応、(4)式の負極副反応で表わされる。



ここで、(4)式は発熱量を推定するために再結合反応(4-a)式と後続反応(4-b)式に分けて表した。



2.2 発熱要因 ニッケル水素電池の充放電時の発熱

Q_{cell} は主に、電気化学的平衡からのずれによる過電圧発熱 Q_p 、電気化学反応のエントロピー変化による吸発熱 Q_s 、水素吸蔵による吸発熱や、再結合反応のエントロピー変化による吸発熱 Q_H からなり、それぞれは次式で表わされる。

$$Q_{cell} = Q_p + Q_s + Q_H \dots\dots\dots(5)$$

$$Q_p = I^2 R_p \dots\dots\dots(6)$$

$$Q_s = \sum_i T_{cell} \frac{\Delta S_i}{n_i F} I_i \dots\dots\dots(7)$$

$$Q_H = \sum_j \frac{\Delta H_j}{n_j F} I_j \dots\dots\dots(8)$$

ここで I は充放電電流の大きさ、 R_p は過電圧抵抗、 T_{cell} は電池温度、 S_i はエントロピー変化、 H_j はエンタルピー変化、 I_i と I_j は反応 i 、 j に関わる反応電流、添え字 i は電気化学反応式(1)、(2-b) (充電時は副反応式(3)、(4-b)も含む)を表す。添え字 j は反応式(2-a) (充電時は副反応式(4-a)も含む)を表す。また反応電流 I_i と I_j は次式で表わされる。まず充電時は、

$$I_1 = \eta I \dots\dots\dots(9)$$

$$I_{2-a} = I_{2-b} = -\eta I \dots\dots\dots(10)$$

$$I_3 = (1-\eta)I \dots\dots\dots(11)$$

$$I_{4-a} = I_{4-b} = -(1-\eta)I \dots\dots\dots(12)$$

ここで η は電流効率を表わす。副反応による反応電流を充電電流から分離するため、充電電流に対する主反応電流の割合を電流効率とする。正極と負極では反応の向き(酸化と還元)が違うので、両者は逆向きで同量になる。また充

電末期には副反応による酸素発生により電池内圧が上昇して(4-a)式の再結合反応が遅れるが、その影響は僅かなため、前報⁽²⁾の測定結果を使用して同様に処理した。一方、放電時は、

$$I_1 = -I \dots\dots\dots(13)$$

$$I_{2-a} = I_{2-b} = I \dots\dots\dots(14)$$

放電時は副反応が生じないので、電流効率は必要としない。

本研究では R_p と η を実測した。また S_i と H_j は文献値を参照し、用いた値を表 1 に示す。なお、我々は S_i を温度変化に対する開回路電圧の変化⁽⁷⁾から測定しようとしたが、水素吸蔵熱のためか、測定値は表 1 の S_i よりはるかに小さい値であったので、表 1 の値で以下は整理する。また、本電池は常温付近で動作するので、 S_i と H_j の温度依存性を無視した。

2.3 代表電池温度モデル 電池温度が代表的な一つの温度 T_{cell} で表せれば、 T_{cell} は Q_{cell} と周囲への放熱 Q_B を用い、以下の熱収支式により求まる。

$$C_{cell} \frac{dT_{cell}}{dt} = Q_{cell} - Q_B \dots\dots\dots(15)$$

$$Q_B = A \cdot h(T_{cell} - T_{amb}) \dots\dots\dots(16)$$

ここで、 C_{cell} は電池の熱容量、 t は時間、 T_{amb} は周囲温度、 A は電池の円筒面と端面を合わせた全表面積、 h は熱伝達率を表す。充放電時に電池内温度がほぼ一樣であることを確認できれば、(16)式で簡便に計算できる T_{cell} を、後述するように測定した電池表面温度と比較することができる。

2.4 電池内温度分布の一次元解析 リチウムイオン二次電池に対する半径方向の 1 次元温度分布モデル⁽⁸⁾

を元に、急速充放電時の電池内部の半径方向温度分布を推定した。このモデルはスパイラル電池の正負極・電解質シート内の電流分布も同時に考慮する。ただし文献(8)に従い、円筒スパイラル電池の中心軸方向に電流は分布せず、集電リードの抵抗は無視できると仮定した。

これらの仮定から、正極と負極の集電シート内の電流 I_p 、 I_n および電流密度 J は次式で表される。

$$\frac{\partial V_x}{\partial J} \frac{\partial J}{\partial x} = rI_p - rI_n - \frac{\partial V_x}{\partial SOC} \frac{\partial SOC}{\partial x} - \frac{\partial V_x}{\partial T_{cell}} \frac{\partial T_{cell}}{\partial x} \dots\dots\dots(17)$$

$$\frac{\partial I_p}{\partial x} = -2H \cdot J \dots\dots\dots(18)$$

$$\frac{\partial I_n}{\partial x} = 2H \cdot J \dots\dots\dots(19)$$

表 1 ニッケル水素二次電池の熱力学諸量

Table.1. Thermodynamics properties for Ni/MH battery at 25°C

Symbol	Value	Unit	Description
ΔS_1	-130.3	J/(mol·K)	Entropy change of nickel electrode ⁽⁴⁾
ΔS_3	-162.1	J/(mol·K)	Entropy change of Oxygen reaction ⁽⁵⁾
$\Delta S_{2-b}, \Delta S_{4-b}$	-80.65		Entropy change of MH electrode ⁽⁴⁾
ΔH_{2-a}	-22.99	kJ/mol	Enthalpy change of MH(MnNi _{4.5} Al _{0.5} H _{4.9}) formation ⁽³⁾
ΔH_{4-a}	-285.8	kJ/mol	

$$SOC = SOC_i - \int \frac{J}{C_s} dt \dots\dots\dots(20)$$

ここで、 x は集電シートに沿った負極リードからの距離、 SOC は充電状態、 V_x は距離 x におけるセル電圧で、 J 、 SOC 、 T_{cell} の関数とし、本電池に対する実測値を用いる。また、 r は集電シート単位長さ当たりの抵抗、 H は集電シートの幅、 C_s は電極の単位面積あたりの定格充放電容量、添字 i は初期値を表す。

次に、半径方向の温度分布を解析するため、文献(8)に従い、(1)電池半径方向に熱伝導率は一定とする、(2)スパイラル電池の軸方向の熱伝導は無視する、(3)電池の熱伝導率や密度などの物性は充放電により変化しない、(4)電解液は対流しない、と仮定する。この仮定により、半径方向の温度分布は軸対称次元として扱うことができ、次式が成り立つ。

$$C_{cell} \frac{\partial T_{cell}}{\partial t} = \lambda \left(\frac{\partial^2 T_{cell}}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial T_{cell}}{\partial R} \right) + Q_{cell} \dots\dots\dots(21)$$

ここで、 λ 、 R はそれぞれ、電池の熱伝導率、半径であり、また Q_{cell} は(5)式で表される。

このように電流と温度を分離して記述し、(17)~(20)式で求まる電流と充電状態の分布から(21)式の Q_{cell} を求め、さらに(21)式で求まる温度分布から(17)式の T_{cell} に値を与えて、計算を進める。計算ステップ間隔を十分に短くすることで、それぞれ 1 ステップ前の値を用いることによる誤差は無視できる。

3. ニッケル水素電池の諸特性の測定

3.1 測定概要 本研究に用いた被測定電池は前報⁽²⁾と同じ市販単三形ニッケル水素電池の Panasonic HHR-3 GPS で、公称容量 1600mAh である。発熱因子の測定は前報⁽²⁾と同じように、電池温度を一定として行うため、電池を薄い絶縁シートで包み電氣的に絶縁し、恒温水槽に浸し充放電した。しかし、急速充放電時には絶縁シートが熱抵抗となり電池温度が一定に保たれないため、電気伝導率の非常に低いイオン交換水を用い、電池を直接恒温水で冷却した。また、1C で公称容量の 120% まで定格充電し、1 時間の休止後、1C で終止電圧 1V まで定格放電することを定格充放電とし、それを各測定前に 2 回行うことにより充電状態を揃え、2 回目の放電容量を定格容量とした。ニッケル水素電池では充電時に副反応が生じるため、放電時と統一して充放電状態を示すことが困難である。そこで、充電時は充電入力量（公称容量に対する充電入力容量の割合、定格充放電の放電終了時を 0% とする）、放電時は DOD（放電深度：定格容量に対する放電容量の割合、定格充放電の充電終了時を 0% とする）をパラメータとした。各測定は 0.2C から 3C までの充放電電流と 10 から 50 を中心とした電池温度に対して行った。

室温の自然対流下で充電時の電池温度の上昇を測定する際は、充電末期の副反応による急激な発熱のため電池が劣化する恐れがあるので、1C を超える充電時は充電入力量が

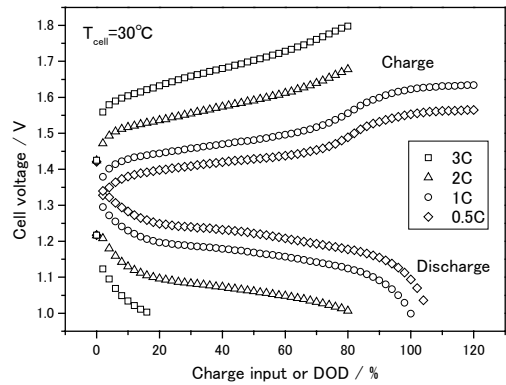


図 1 充電入力量及び放電深度による電池電圧の変化
Fig. 1. Cell voltage change by charge input or DOD.

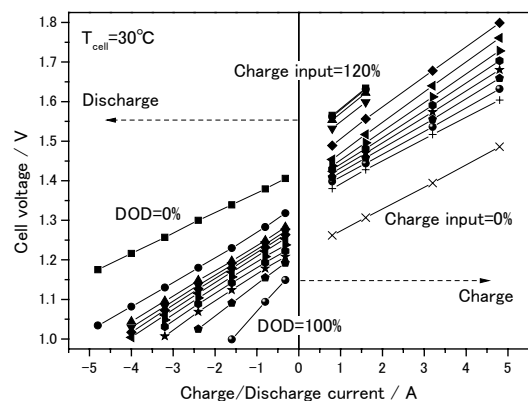


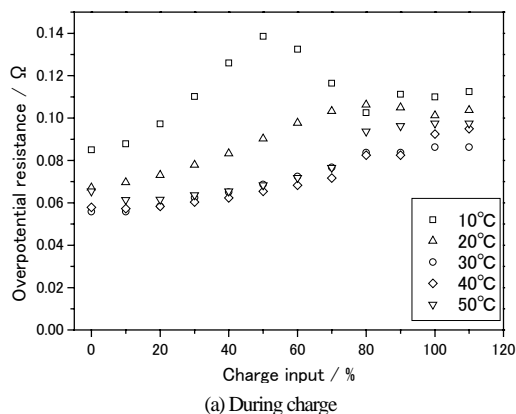
図 2 電池電圧と充放電電流の関係
Fig. 2. Relation between cell voltage and charge/discharge current.

80%を超えないようにした。また電池温度を一定にして充放電試験を行う際は、サイクル劣化の著しい 50 以上を極力避けた。

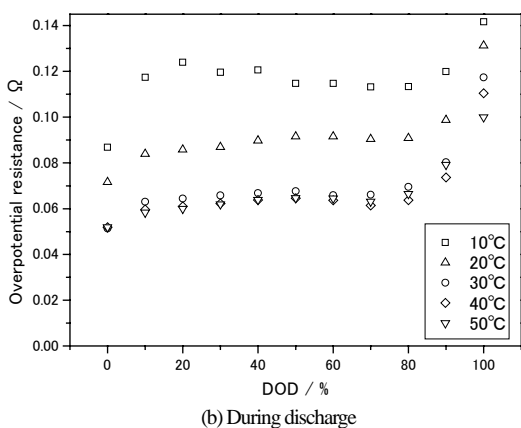
3.2 過電圧抵抗の測定 発熱因子の一つである過電圧抵抗は前報⁽²⁾に述べた V-I 特性による方法も含めて、合計 4 種類の方法⁽⁷⁾で測定した。過電圧抵抗を以前より慎重に検討したのは、電流の大きい急速充放電時では、(6)式に示すように過電圧発熱が電池電流の二乗に比例するため、他の発熱要因に比べ前報⁽²⁾より大きな温度上昇を与えるためである。

(1) V-I 特性による抵抗 R(V-I) 図 1 に電池温度 30 における充放電電圧と、充電入力量または DOD の関係を示す。これを改めて充電入力量や DOD をパラメータに電圧 - 電流 (V-I) 特性として図 2 に示す。ただし図 2 で電流が正の場合を充電、負の場合を放電とする。電圧と電流は線形となるので、この勾配を過電圧抵抗とした。

電池温度 10 ~ 50 に対する充電入力量または DOD に対する充放電時の過電圧抵抗を図 3 に示す。過電圧抵抗は電池温度が上昇するに従い減少するが、30 を超えると抵抗は一定になった。また、充電末期の副反応を除いた領域で、充電と放電に対する抵抗値はほぼ同じ値を示している。



(a) During charge



(b) During discharge

図3 充電入力量及び放電深度による過電圧抵抗の変化

Fig. 3. Change of overpotential resistance by charge input or DOD

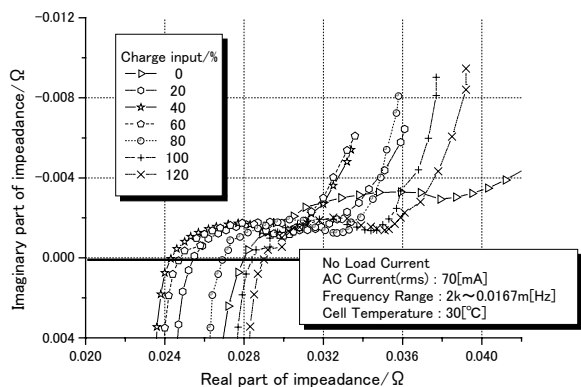
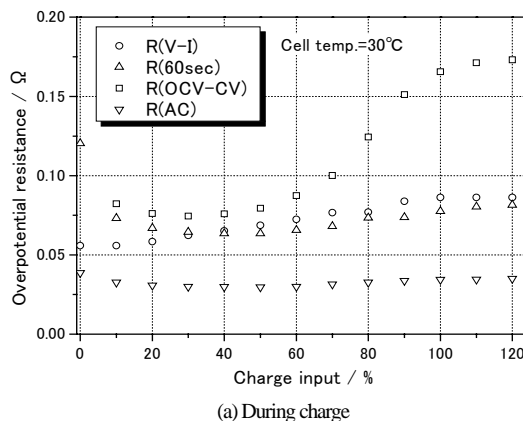


図4 測定した電池の交流インピーダンス

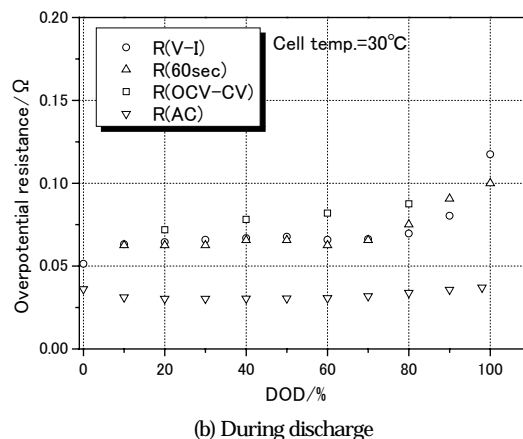
Fig. 4. AC impedance measured for battery.

(2) 間欠充放電による抵抗 $R(60sec)$ 満充電状態から DOD10% ずつ間欠放電し、放電開始から 60 秒後の電圧降下 dV_{60sec} をその時の放電電流で割って $R(60sec)$ を求めた。間欠充電による測定も同様である。

(3) 開回路電圧とセル電圧の差による抵抗 $R(OCV-CV)$ 開回路電圧 OCV と充放電時のセル電圧 CV の差を充放電電流で割れば、同じように過電圧抵抗 $R(OCV-CV)$ が求まる。ここで各充放電状態における OCV は、定格充放電後に 1C 充放電により所定の充電入力量が DOD に揃え、活物質の拡



(a) During charge



(b) During discharge

図5 各種測定法による過電圧抵抗の比較

Fig. 5. Comparison of overpotential resistances by four methods.

散等の影響が少なく、電圧が安定する 20 時間後の値を用いた。

(4) 交流インピーダンス計による抵抗 $R(AC)$ 電気化学分野では電池抵抗は交流インピーダンス法で良く測定される。本報でも電気化学測定ユニット(Solartron, 1280B)を用い、70mA(rms)の交流電流を電池に流して測定し、図4に示すように得られた cole-cole プロットより、拡散による応答の遅い Warburg インピーダンス部分を除いた実軸抵抗成分(円弧右端の抵抗実数値)を $R(AC)$ とした。ただし、この時充放電電流を流すと cole-cole プロットが不安定になるため、充放電電流は零である。

以上4つの方法による抵抗を、電池温度 30 について図5に示す。ここで $R(60sec)$ は、充放電電流を 0.2C から 3C まで変化させたが、ほぼ等しい値を示したので、図5には充放電電流 1C の場合を示した。 $R(60sec)$ と $R(V-I)$ は比較的良く一致している。一方、 $R(OCV-CV)$ は、充放電停止後 20 時間の開回路電圧が図2に示した V-I 特性の直線から外れるため、充放電電流の大きさにより異なる値を示した。これは、電極中に活物質が一様に分布している状態で測定されるのが開回路電圧であるのに対し、セル電圧が測定される充放電中は電極中に活物質が分布しているためと考えられる。図5には充放電電流 1C の場合を示した。この $R(OCV-CV)$

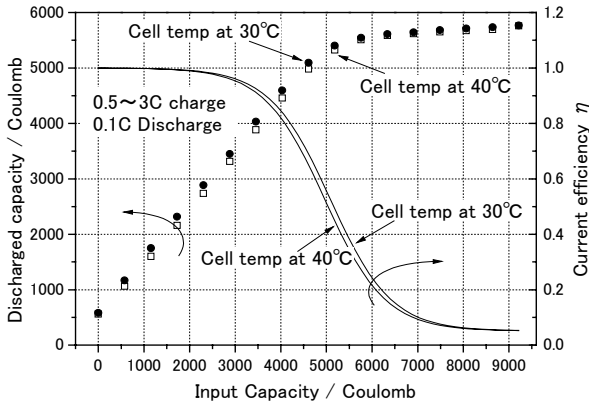


図 6 充電入力電荷量に対する放電電荷量と電流効率の変化

Fig.6 Change of discharged capacity and current efficiency by input capacity.

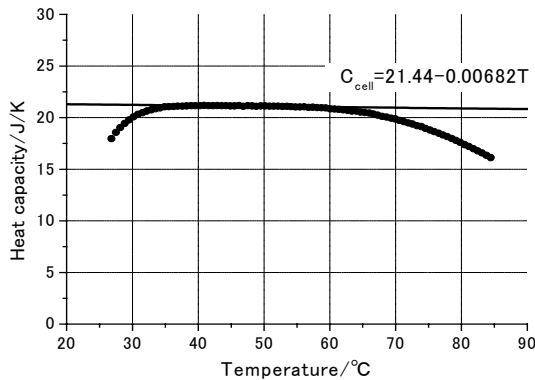


図 7 電池熱容量の温度変化

Fig. 7. Change of heat capacity by cell temperature.

は R(V-I)、R(60sec)に比べやや大きく、特に充電末期は副反応の影響を受けて大きく離れてしまう。また、R(AC)は他の測定法に比べおよそ半分程度となったが、これは Warburg インピーダンスを考慮していないことや、充放電電流が流れていないことなどが原因と考えられる。

本報では、連続して充放電した場合の温度上昇を検討しているため、それに近い電池状態での測定と考えられる R(V-I)を主に解析に用いることとした。4章の解析では、この R(V-I)を電池温度と充電入力量あるいは DOD の関数として近似し解析に用いる。

3.3 充電時の電流効率の測定 充電電流 I_{charge} に対する主反応電流 I_{main} の割合(電流効率)は、前報⁽²⁾と同様に充電入力電荷量 Q_{charge} に対する放電電荷量 Q_{dis} との関係から次式により求めた。

$$\eta = \frac{I_{main}}{I_{charge}} = \frac{\frac{dQ_{dis}}{dt}}{\frac{dQ_{charge}}{dt}} = \frac{dQ_{dis}}{dQ_{charge}} \dots\dots\dots (22)$$

図 6 に 0.5~3C の充電入力電荷量に対する 0.1C 放電電荷量の変化と、それから求めた電流効率の変化を示す。電流効率の変化は充電電流 0.5C~3C の範囲でほぼ変わらなかつ

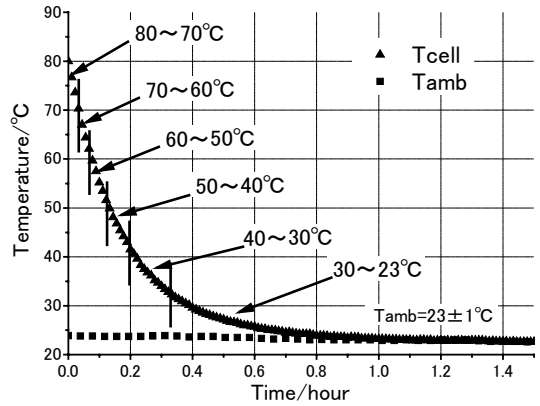


図 8 リード線を含む電池の温度降下

Fig. 8. Measured temperature drop of battery with lead wires.

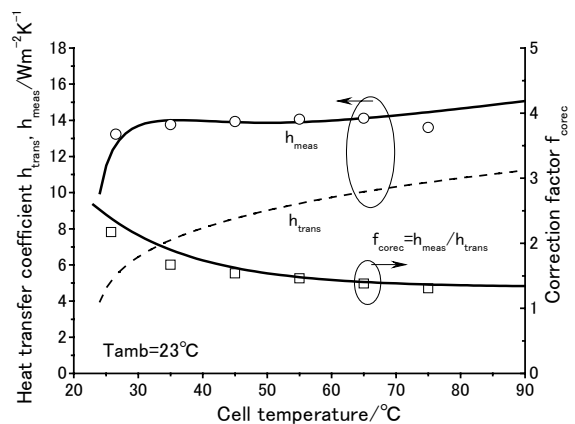


図 9 測定した熱伝達率と補正係数

Fig. 9. Measured heat transfer coefficient and its correction factor.

た。充電初期には電流効率はほぼ 1 で、電荷は充電した分だけ放電で放出される。しかし充電末期には副反応のため電流効率は極めて小さくなり、充電電流の殆どが副反応に費やされている。電流効率は温度により余り変わらなかったため、4章の解析で電流効率は図 6 の平均を用いた。

3.4 電池の熱容量の測定 本報では前報⁽²⁾と異なり、熱容量が温度の関数と思われたため、実験温度範囲で電池熱容量変化が測定できる双子型熱量計(C-80, SETARAM)⁽⁹⁾を用いた。この熱量計は試料側および参照側の物質を同じ温度になるよう一定速度で加熱しながら、熱容量が分かっている参照側を基準に試料の熱容量を測定する。電池温度を 20 から 90 まで 0.4 /min で等速昇温させ、電池の熱容量を測定した。電池温度 60 付近から電池に発熱が起きたためか、熱容量が下がったような特異な変化が現れた。熱容量測定後に行った残存容量の測定で、約 DOD 6% の残存容量が減少したので、この発熱は温度上昇に伴う電池の自己放電⁽³⁾によるものと考えられる。電池の自己放電による発熱の影響が無く、電池温度変化が一定とできる範囲で、一時遅れを補正⁽¹⁰⁾した熱量から電池の熱容量 C_{cell} を図 7 のように求め、電池温度 T の一次関数として次式で近似した。

$$C_{cell} = 21.44 - 0.00682T \dots\dots\dots(24)$$

なお熱容量測定時に観測される最大約 50mW の自己放電による発熱は 4 章の解析では特に問題とならない。つまり、後述するように、電池温度は 60 以上となることは殆ど無く、また、そのような高温となる時、電池の総発熱量は 3.2W となり、50mW 程度の発熱は充分無視できる。

3.5 電池から外気への熱伝達率の測定 充放電測定用リード線が付いた電池の外気への熱伝達率を再度正確に求めるため、恒温水槽で 90 に加熱した電池を室温一定の自然対流下で水平円筒状態にリード線で吊るし、電池の温度降下を前報⁽²⁾と同様に測定した。図 8 に示す測定結果を 80 から 10 間隔で区切り、各温度範囲でリード線を含んだ電池の熱伝達率を求めた。

自然対流下で水平円筒に対する熱伝達率 h_{trans} は次式で整理される⁽¹¹⁾。

$$Nu = 0.53 \cdot (Gr \cdot Pr)^{\frac{1}{4}} \dots\dots\dots(24)$$

$$Gr = \frac{d^3 g (T_{cell} - T_{amb})}{T_{ave} \nu^2} \dots\dots\dots(25)$$

$$h_{trans} = \frac{Nu \lambda}{d} \dots\dots\dots(26)$$

ここで、 Nu はヌセルト数、 Gr はグラスホフ数、 d は電池の直径、 g は重力加速度であり、 Pr 、 ν はそれぞれ電池と周辺空気平均温度 T_{ave} における空気のプロントル数、動粘性係数、熱伝導率⁽¹¹⁾である。この整理式による h_{trans} と図 8 に示した温度降下から求めた熱伝達率 h_{meas} (印) には、リード線に起因すると思われる差が生じた。そこで図 9 に示すように、測定結果と整理式の比 h_{meas} / h_{trans} を電池温度に対して補正係数 f_{corec} (印) として求めた。熱伝達率 h_{trans} を電池温度 T_{cell} と周囲温度 T_{amb} の関数として求め、 f_{corec} (実線による近似式) をかけたものを h として(16)式に代入し、電池温度を解析した。

4. 電池温度の計算と実測結果との比較

4.1 電池温度分布の一次元解析結果

電池シート方向の電流密度分布を考慮した電池半径方向の一次元温度分布を 2.4 項で述べたように計算すると、2C 充電時の温度分布変化は図 10 に示すようになった。電池中心と表面の温度差は充電終了時に最大で 1.0 となり、1C を越える急速充放電時でも、本研究のような小型電池であれば電池内温度分布は小さいことが分かった。この温度分布を確認するため、シース径 1mm の熱電対を電池中心に差し込み、電池表面中央部にハンダ付けした素線径 0.1mm の熱電対で測定した電池中心温度 (印) を図 11 のように測定した。電池表面温度 (印) と併せて比較すると、2C 充電時には実線で示す解析値と実測温度は図 11 に示すように良く一致する。よって本研究の測定電池では、(15)式で計算される代表電池温度を測定された電池表面温度と比較して評価することは妥当と思われる。

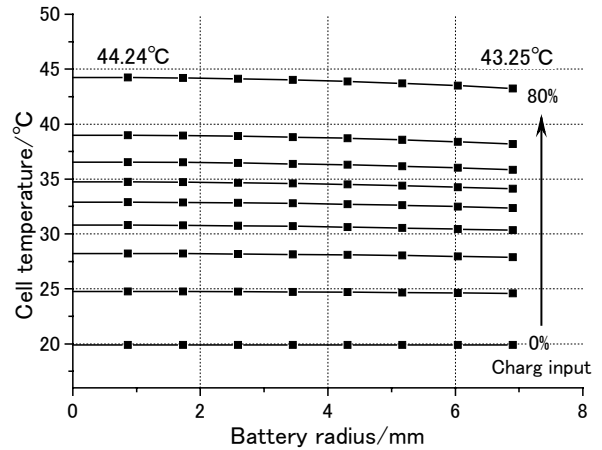


図 10 電池内計算温度の半径方向分布

Fig. 10. Radial distribution of calculated cell temperature.

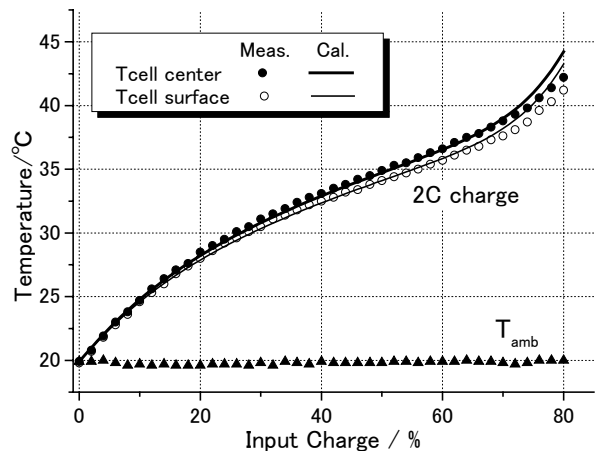


図 11 電池中心温度と表面温度の比較

Fig. 11. Comparison between center and surface temperatures.

4.2 急速充放電時の解析と実測電池温度の比較

(15)式による代表電池温度モデルと、電池表面の測定温度を比較して図 12 に示す。急速充放電共に計算温度は測定電池温度にはほぼ一致し、本研究のような小型電池であれば、本研究による解析法で電池の熱挙動を記述できることが分かる。ただし、2-3C 放電時の計算温度は測定よりもやや高く、全ての充電時と 1C 以下の放電時では逆に計算値は測定値よりやや低い結果となった。図 11 と図 12(a)の 2C 充電では、異なる電池による異なる室温条件での実験であるため実測結果に主に違いが生じ、解析結果との一致具合が異なっている。なお本研究では、3.2 項で述べたように過電圧抵抗は $R(V-I)$ を用いた計算結果を示したが、 $R(OCV-CV)$ や $R(60sec)$ 、 $R(AC)$ を用いた計算結果は、測定温度に対する $R(V-I)$ による計算温度の平均温度偏差 (充電時全体で 2.1、放電時全体で 1.5) より大きかった。つまり、本研究の実験範囲では $R(V-I)$ が最も測定値に近い電池温度を与える過電圧抵抗であると言える。今後更に、これらの差を詰め、大型電池の熱挙動を正確に予測できる解析法を開発する必要がある。

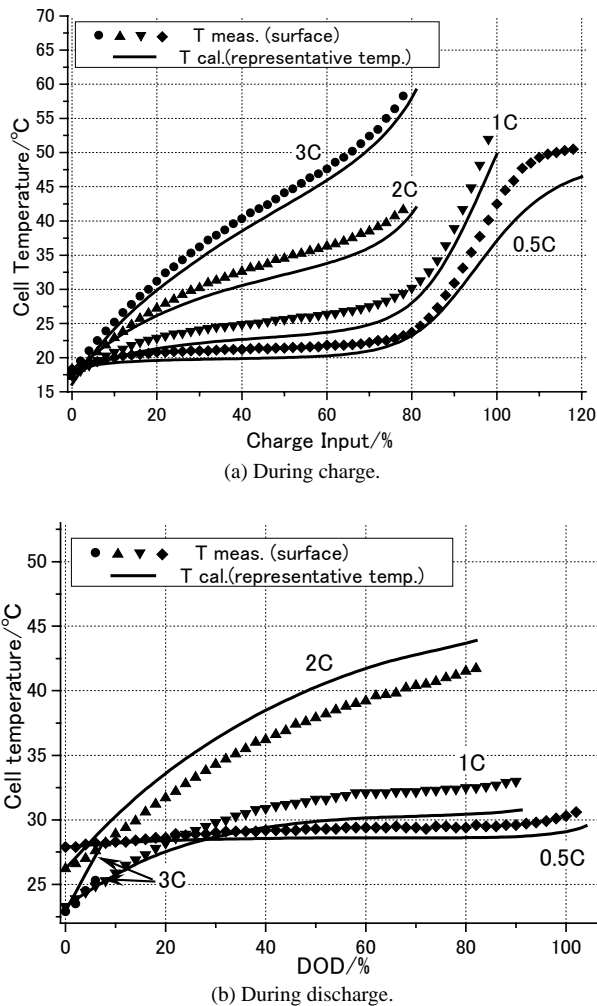


図 12 解析と測定電池温度の比較

Fig. 12. Comparison of calculated and measured cell temperatures.

5. まとめ

本研究はこれまで開発してきた1C電流以下の充電に対するニッケル水素電池の熱挙動解析モデルを、3Cまでの急速充放電に発展させた。エントロピー発熱や水素吸蔵熱、副反応熱は文献による値を参照し、過電圧発熱を決める過電圧抵抗と、副反応電流の主反応電流に対する割合（充電効率）は、それぞれ急速充放電条件に合わせて測定した。

電池の熱容量は双子型熱量計を用いて測定し、リード線を含む電池の外気への自然対流熱伝達率は水平円筒に対する熱伝達式を補正して求めた。これらの測定値を熱挙動解析モデルに用い、自然対流下の室温空間に置かれたニッケル水素電池の急速充放電中の温度上昇を計算したところ、実測電池温度と充電時において平均温度偏差 2.1 で、放電時において平均温度偏差 1.5 で一致した。過電圧抵抗は4種類の方法で測定し、定電流充放電から得られる電圧電流特性による過電圧抵抗が最も実測電池温度に近い温度を与えた。また、電池内温度分布を解析したところ、本研究のような小型電池では急速充放電時でも約 1 と分布は小さ

く、この温度分布は実測した電池中心温度によっても確認できた。今後は更にこの解析法の精度を高め、大型電池の熱挙動を正確に予測する必要がある。また HEV 用途で想定されるような更なるハイレート電流での繰り返し充放電⁽¹⁾に対する温度解析も検討していきたい。

なお、電池の熱容量測定に際し、産業技術総合研究所の高野清南氏、斎藤喜康氏に多大なご指導を得たことをここに付記し、感謝の意を表す。また、電池の熱容量測定及び熱伝達率測定に際し、当時本学大学院生の大島孝昌氏に多大なご協力を得たことをここに付記し、感謝の意を表す。本研究の一部は文部科学省 21 世紀 COE プログラム「インテリジェントヒューマンセンシング」の援助により行われた。

(平成 16 年 4 月 26 日受付, 平成 16 年 8 月 23 日再受付)

文 献

- (1) 田村: 「いま注目されているニッケル - 水素二次電池のすべて」, NTS, p.255, p.261, p.257 (2001)
- (2) Y. Fujioka, S. Kageme, T. Ohshima, K. Ito, and K. Onda : "Thermal Behavior of Nickel-Metal Hydride Battery during Charge Cycle", T.EEE Japan, Vol.122-B, No.12 pp.1417-1423 (2002)
藤岡・影目・大島・伊藤・恩田: 「ニッケル水素二次電池の充電時の発熱挙動」, 電学論 B, Vol.122, No.12 pp.1417-1423 (2002)
- (3) 電池便覧編集委員会: 「電池便覧」, 第 3 版, pp.228-229, p.231, p.249 (2001)
- (4) S. G. Bratsch, Standard Electrode Potentials and Temperature Coefficients in Water at 298.15K, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol.18, No.1, pp.1-21 (1989)
- (5) 玉虫伶太, 電気化学 第 2 版, p.301, 東京化学同人 (2000)
- (6) 電気化学会, 電気化学便覧 第 5 版, p.33, 丸善 (2000)
- (7) H. Kameyama, T.Hanamoto, K. Ito, Y. Inui, and K. Onda : "Study on Heat Generation Behavior at Small Lithium-Ion Secondary Battery", T.EEE Japan, Vol.122-B, No.11 pp.1191-1199 (2002) (in Japanese)
龜山・花本・伊藤・乾・恩田: 「小型リチウムイオン二次電池の発熱挙動の研究」, 電学論 B, Vol.122, No.11 pp.1191-1199 (2002)
- (8) K. Takano, T. Hirayama, and T. Nakano: "Simulation of Electrical Characteristics in a Large-Capacity Lithium Secondary Battery", Bulletin of the Electrotechnical Laboratory, Vol.60, No.12 pp.817-824 (1996)
高野・平山・中野: 「大容量リチウム二次電池の電気特性シミュレーション」, 電総研彙報, Vol.60, No.12 pp.817-824 (1996)
- (9) Y. Saito, K. Kanari, K. Takano, and T. Masuda: "Thermal Measurement of a Lithium Secondary Battery", Bulletin of the Electrotechnical Laboratory, Vol.60, No.12 pp.763-769 (1996)
斎藤・金成・高野・増田: 「円筒型リチウムイオン二次電池の熱測定」, 電総研彙報, Vol.60, No.12 pp.763-769 (1996)
- (10) Y. Saito, K. Takano, K. Kanari, and T. Masuda: "Heat Generation Behavior of a Lithium-Ion Secondary Battery During Charge and Discharge", Bulletin of the Electrotechnical Laboratory, Vol.60, No.12 pp.771-778 (1996)
斎藤・高野・金成・増田: 「リチウムイオン二次電池の充放電における発熱挙動」, 電総研彙報, Vol.60, No.12 pp.771-778 (1996)
- (11) 西川・藤田: 伝熱学, 理工学社, pp.182-209, p.458 (1989)

中山 正 人 (学生員) 1980 年 9 月 23 日生まれ。2003 年 3 月豊橋技術科学大学工学部電気電子工学課程卒業。現在同大学大学院工学研究科電気電子工学専攻修士課程に在学中。主として、二次電池に関する研究に従事。



福 田 健 一 (学生員) 1981年5月30日生まれ。2004年3月豊橋技術科学大学工学部電気電子工学課程卒業。現在同大学大学院工学研究科電気電子工学専攻修士課程に在学中。主として、二次電池に関する研究に従事。



荒 木 拓 人 (正員) 1975年5月2日生まれ。2003年3月京都大学大学院工学研究科博士課程修了。04年1月豊橋技術科学大学助手(電気電子工学系)。主として、燃料電池、水電解、二次電池、放電脱硝に関する研究に従事。電気化学会、機械学会、伝熱学会会員。工学博士。



恩 田 和 夫 (正員) 1941年6月20日生まれ。1966年3月東京工業大学大学院理工学研究科修士課程修了。同年10月電子技術総合研究所入所。95年9月豊橋技術科学大学教授(電気電子工学系)。主として、燃料電池、二次電池などの研究に従事。電気化学会、応用物理学会、エネルギー・資源学会会員。工学博士。

