

[研究論文] 開回路電圧を用いたニッケル水素電池の
残存容量推定の一検討

江元博幸¹・小室貴紀²

1 博士前期課程電気電子工学専攻

2 電気電子情報工学科

A Study Based on the Open Circuit Voltage to Measure the Remaining Charge
of the Nickel-Metal Hydride Battery

Hiroyuki EMOTO¹, Takanori KOMURO²

Abstract

The objective of this study is to define the parameters, which especially related to the capacity of the rechargeable battery, and to quantify the relationships between the parameters and the amount of charge. In this paper, we focused on the characteristics of terminal voltage during discharge and after discharge. To grasp the remaining capacity, it can be estimated by the relationship between discharge stopped voltage and open circuit voltage, which is based on the experimental data. The open circuit voltage has a repeatable relaxation characteristic. The open circuit voltage, based on actual measurement data, is considered.

Keywords: rechargeable battery, NiMH battery, open circuit voltage, remaining charge

1. はじめに

充電により繰り返し使用が可能な二次電池は種々の電気機器の電源として幅広く利用され、近年は電気自動車や再生可能エネルギーのための蓄電デバイスとして普及が進んでいる。二次電池が厳密な保守・管理を必要とするシステムの一部として普及することで、要求仕様を満たしながら二次電池を長期的に運用するために、その容量を簡単に精度よく把握する技術が求められている^{1) 2)}。

本論文では、実際に使用されている電池の容量を把握するために、容量と放電終了時の電池電圧との関係、放電終了時の電池電圧と放電終了後の電池電圧（開回路電圧）との関係を実測値から説明し、本実験の条件の下では、これらの関係性から電池の残存容量を推定することが可能なことを示す。また、放電電流値を変えた場合の開回路電圧の特性についての考察から、別の残存容量推定法を示す。

電池性能を評価する際に用いられる充放電特性同様、開回路電圧も充放電パターンや温度によって影響を受けると考えられるが、開回路電圧が電池の評価に用いられることはほとんどない。さらに、その現象そのものを定量的に評価した事例も少ないと言える。この開回路電圧について、実測値に基づく解析を試みたので報告する。

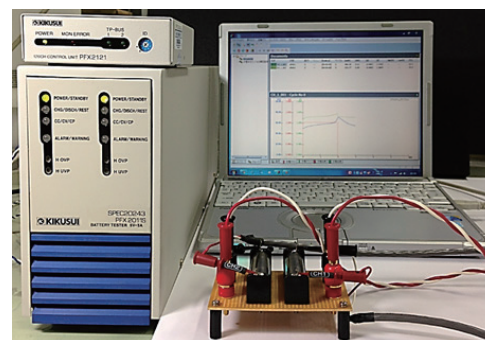
2. 実験方法

2.1 試料と実験システム

本実験に用いた被測定電池は、市販単三形ニッケル水素電池の GP Batteries GP250AAHC(Fig.1-a)であり、定格電圧



(a) Measured battery



(b) Charge/discharge system

Fig.1 Measured battery and experiment system

1.2V・定格容量 2450mAh である。二次電池を使用する回路では、充放電の電流の大きさを A (アンペア) ではなく It または C で表記する。It または C は、

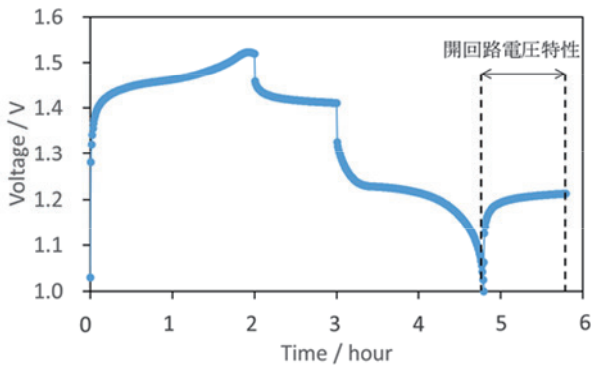
$$(It \text{ または } 1C) = (\text{定格容量}[\text{Ah}]) \div 1[\text{h}]$$

で定義され、今回用いた電池の 1C は 2450mA となる。以下、充放電の電流の大きさを C 値で表す。充放電は、菊水電子社製の充放電装置 PFX2011 を用いて、PC からの制御で行った(Fig.1-b).

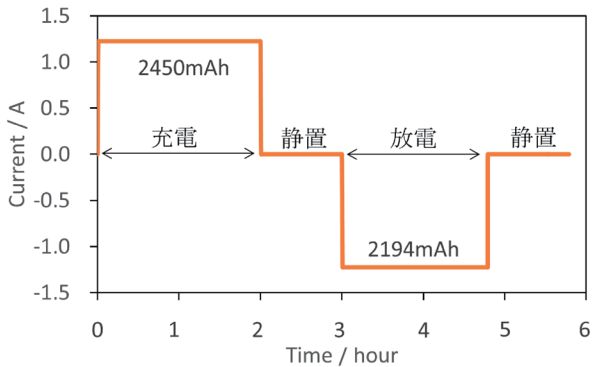
2.2 充放電手順とニッケル水素電池の充放電特性

充放電の手順は、まず電池の初期状態をそろえるために、試験前に 0.4C の定電流でニッケル水素電池単体の最低放電電圧(終止電圧)である 1V の電圧まで放電させる。その後 0.5C の定電流で 2 時間充電を行う。放電は、充電終了後実験条件に合わせた時間静置させた後に、各実験での電流値でその実験の放電終了電圧に達するまで定電流で行う。放電終了電圧到達後は電池を静止させ、開回路電圧の時間変化を観測する。

Fig.2 にニッケル水素電池を前述の手順で充放電させた際の電圧と電流の測定例を示す。時刻 0 から 0.5C の定電流で 2 時間充電する。次に 1 時間静置させた後、0.5C の定電流で放電終了電圧まで放電を行う。その後は、外部とのエネルギーの授受がない静置状態にし、開回路電圧の時間変化を観測する。本実験において電池の容量を考える場合には、放電で実際に取り出した電気量から容量を求める



a) Voltage



(b) Current

Fig.2 An experimental result of charge-discharge and relaxation.

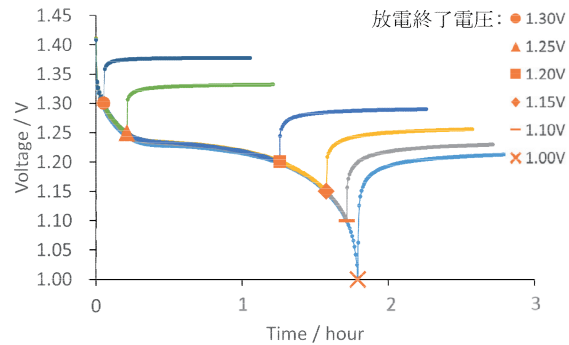
ことにする。特に充電時には、電気エネルギーの発生に寄与しない副反応が生じるため、投入した電荷量に対して充電効率が低下する。そのため Fig.2-b の電流を時間積分することで実際に取り出した容量を評価すると、充電時の 2450mAh から放電時の 2194mAh を差し引くことで、256mAh が少なくとも放電には使われなかったロス分であることがわかる。

3. 開回路電圧と放電終了電圧の関係

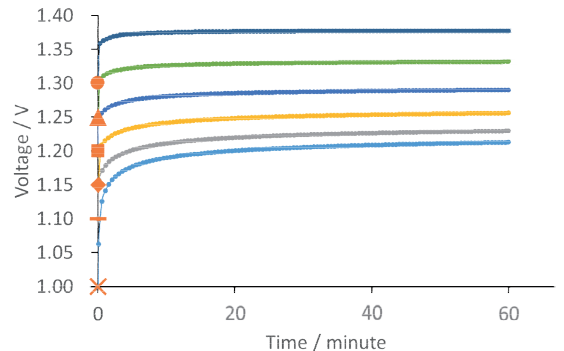
Fig.3-a に充放電において、放電を終了する電圧値を変化させた場合の各放電電圧特性と開回路電圧特性を示す。どの場合も 0.5C の定電流で放電しているため、各放電電圧特性は重なり合い、すべての放電終了電圧は、終止電圧である 1V まで放電させた場合の放電電圧特性上に存在する。開回路電圧は、放電終了電圧に到達後 1 時間にわたって観測した。

Fig.3-a の通り電池の端子電圧は、放電を止めて外部とのエネルギー授受が断たれても時間経過と共にその値が変化し、開回路電圧特性を生じさせる。放電終了初期の急激な電圧の変化が開回路電圧の特徴の一つである。

Fig.3-b は、Fig.3-a の放電終了時の時刻を 0 に取り直し、その後の開回路電圧を放電終了時の電圧値ごとにまとめたものである。開回路電圧はどの放電終了電圧の場合であっても、Fig.3-b のように時間をかけて電圧が緩和していく



(a) Characteristics of open circuit voltage vs. discharge stopped voltage



(b) Replots of the open circuit voltage

Fig.3 Characteristics of open circuit voltage

特性があり、その変化の傾向も類似している。この特性は放電終了電圧ごとに固有の電圧値に向かうため、開回路電圧の特性がわかれば、その開回路電圧がどの放電終了電圧で始まるものか推定することができる。つまり、ニッケル水素電池を実際に放電させ、放電を止めてからの時間とその時点での電圧値がわかれば、Fig.3-b を利用することで少なくともどの開回路電圧近傍にある点なのかがわかり、開回路電圧の特性から放電終了電圧を推定することができると思われる。

4. 放電終了電圧と残存容量の関係

満充電の状態から、ある時間定電流放電させた際の残りの電池容量を残存容量として、放電終了時の電圧と残存容量との関係を説明する。一般的にニッケル水素電池単体の終止電圧は 1V とされているので、残存容量は終止電圧である 1V の場合に 0% の状態であると考えられる。残存容量は式(1)で求めることができる。

$$C_{rem} = \left(1 - \frac{Q_x}{Q_{1.0V}}\right) \times 100 \quad (1)$$

ここで、 C_{rem} は電池の残存容量、 $Q_{1.0V}$ は終止電圧電 1.0V に達するまでに電池が放電した電気量、 Q_x は xV ($xV > 1.0V$) の終止電圧に達するまでに電池が放電した電気量を示す。電気量は、放電電流値と放電を始めてから放電終了電圧に達するまでの時間[hour]積分で求めることができる。Fig.4 では、縦軸に放電終了電圧、横軸に放電時間を取り、実験結果に基づく放電終了電圧と残存容量との関係を示している。実験で用いたニッケル水素電池を 0.5C の定電流で放電させた場合の例であるため、総放電電流量は放電時間から求めることができる。

残存容量が 20% から 80% の状態においては、およそ 100mV の放電終了電圧の変化で容量が 60% 程度変化する。一方、それ以外の状態では、100mV の放電終了電圧の変化で容量が 10% 程度変化する。つまり、満充電の状態に近いほど、あるいは残量がわずかな状態ほど、残存容量の変化がはっきりとした放電終了電圧の変化として現れる。実際に電池を使用する場面を考えた場合、残存容量が特に気になるのは満充電の状態と残量がわずかな状態のときである。こうした見方も踏まえて、例えば放電後時間経過した状態の電池であっても、その電池がどの電圧値で放電を終了したかがわかれば残存容量を効率よく推定することが可能と言える。

5. 開回路電圧を用いた残存容量推定法

満充電された電池を 0.5C で定電流放電させ、放電を終了してから 20 分後の開回路電圧を測定すると 1.28V であったとする。この電圧値は、開回路電圧の実測結果を参照することで Fig.5 のように、放電終了電圧が 1.25V で始まる開回路電圧と放電終了電圧が 1.20V で始まる開回路電

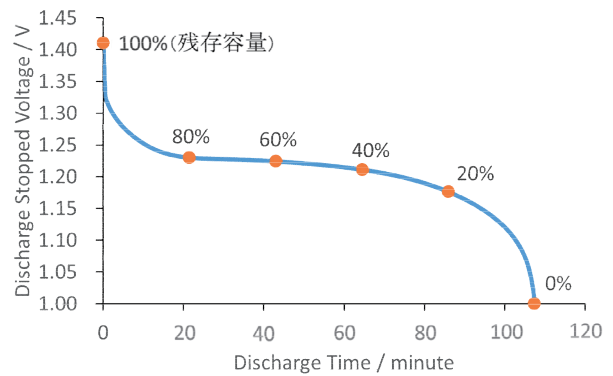


Fig.4 Discharge stopped voltage and remaining charge

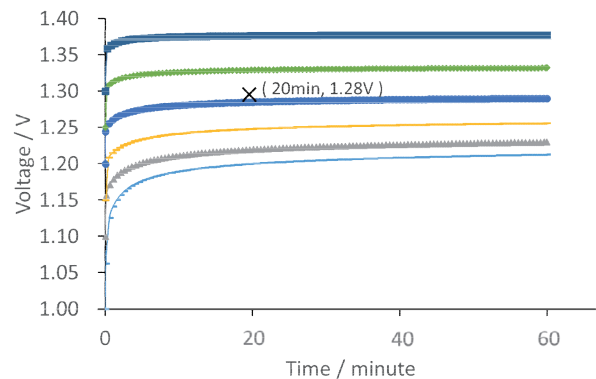


Fig.5 Discharge stopped voltage estimation based on characteristic of open circuit voltage

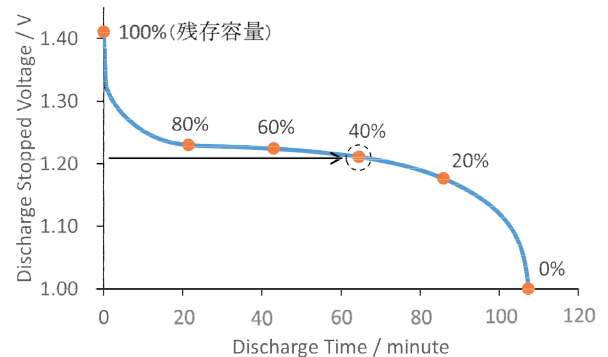


Fig.6 Remaining charge estimation based on discharge stopped voltage

圧の間に補間される電圧であることがわかる。さらに放電終了電圧が 1.20V で始まる開回路電圧側により近いことも見て取れる。つまり実測により得られた電圧値は、1.25V よりも小さく 1.20V に極めて近い放電終了電圧で始まる開回路電圧上の点であると推定される。そして、Fig.6 を用いることで、この電池の残存容量が 40% 程度であることがわかる。

以上のように既知の定電流放電の条件下であれば、開回路電圧を実測することで、開回路電圧と放電終了電圧との関係、放電終了電圧と残存容量との関係を利用して、電池の残存容量を推定することができる。

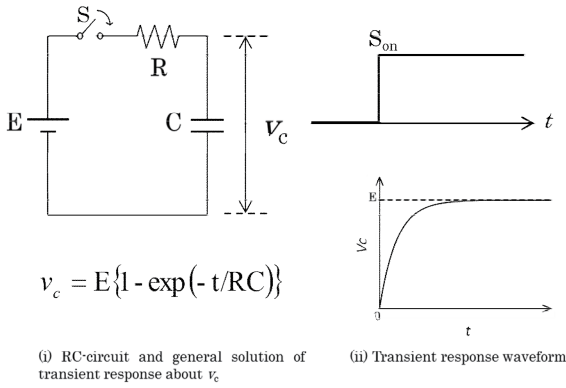


Fig. 7 Transient response of RC circuit

$$v_{RC}(t) = a \{1 - \exp(-t/b)\} + c \quad (2)$$

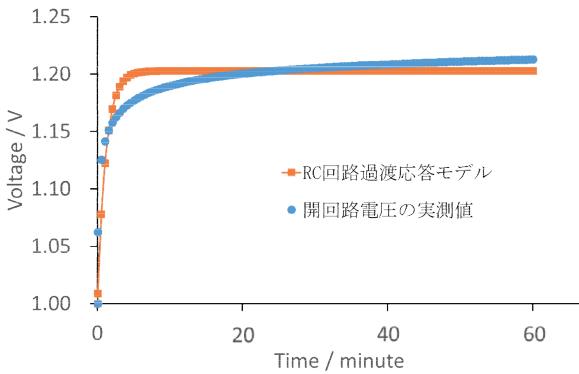


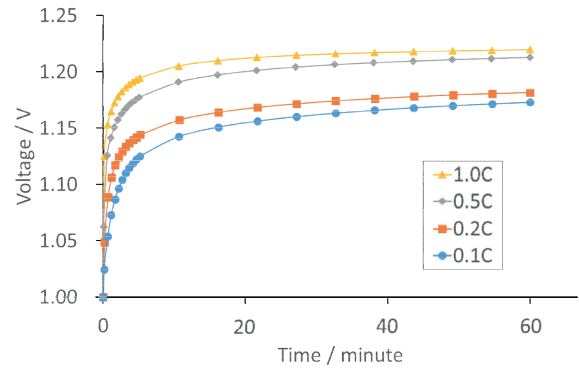
Fig.8 Modeling of voltage relaxation with RC circuit model

6. 開回路電圧の特性解析

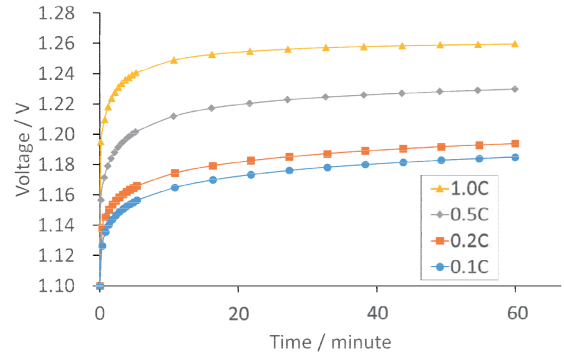
ニッケル水素電池を放電し、その後電池を開回路状態にすると電池の電圧は数時間以上をかけて上昇する。この現象は電池の分極の緩和に起因すると考えられている³⁾⁴⁾。開回路電圧に関して定性的な説明はなされているが、この現象を理解するための定量的な解析は少ない。開回路電圧の放電電流値に対する影響を検証することを目的に、まずモデルを導入し、開回路電圧との比較検討を行った。

開回路電圧の電圧特性は、Fig.7 中で示した RC 回路の過渡応答波形に類似していることから、式 (2) をモデル式として終止電圧が 1V である開回路電圧の放電終了後 1 時間分の実測値に対してフィッティングを行った。その結果が Fig.8 である。ここで、定数 c は終止電圧である 1V とし、定数 a と b は最少二乗法を用いて最適化し求めた。

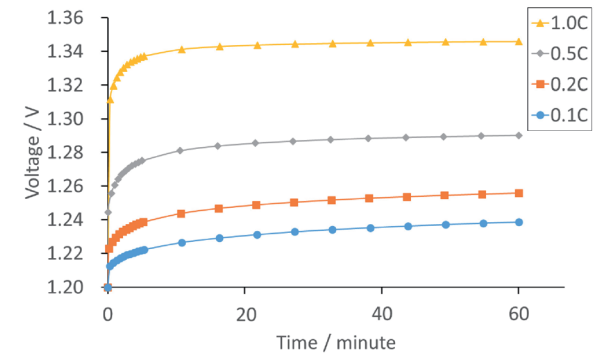
実測値とモデル式との相関係数を求めると、0.9 以上と非常に強い相関があった。しかし、Fig.8 のように開回路電圧は過渡応答よりも初期の変化が激しく、また過渡応答以上に時間をかけて緩和が進むことが確認できる。



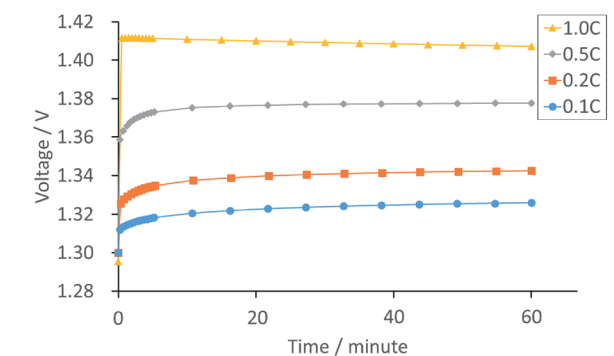
(a) Discharge stopped voltage at 1.00V



(b) Discharge stopped voltage at 1.10V



(c) Discharge stopped voltage at 1.20V



(d) Discharge stopped voltage at 1.30V

Fig.9 Open circuit voltage relating to discharge stopped voltage and discharge current

7. 放電電流値を変化させた開回路電圧

ここまでは、0.5C で放電させた場合の開回路電圧のみを

用いて、開回路電圧と残容量の関係を検討してきた。以下では、放電電流が 0.5C とは異なる場合の開回路電圧について、前章の RC 回路過渡応答モデルを用いて各特性を考察し、開回路電圧を用いた残容量推定法についてさらに検討を加える。

Fig.9- (a) は、放電終了電圧が終止電圧である 1V の場合に、放電電流値を 0.1C, 0.2C, 0.5C, 1.0C として定電流放電させた後の各開回路電圧の特性を示す。同様の放電電流値に対して放電終了電圧を 1.10V, 1.20V, 1.30V それぞれに変えて開回路電圧を観測したものが Fig.9- (b), (c), (d) である。

どの放電終了電圧の場合も、放電電流が大きいほど放電終了電圧から 1 時間後の電圧値への電圧変化が大きくなる傾向がみられる。

ここで、Fig.9-d の放電電流値が 1.0C の場合の開回路電圧に注目すると、放電終了初期の急激な電圧上昇後に電圧値が時間経過とともに低下している。この開回路電圧は他の条件の場合とは異なる例外的な特性を示している。

次に 6 章で用いた RC 回路の過渡応答モデルを Fig.9 のすべての場合の開回路電圧に対して適用する。式 (2) の各項がもつ意味を考えると、a は開回路電圧の電圧変化の絶対的な幅を、b はフィッティングを行った開回路電圧の時定数を、c は放電終了電圧を表す。定数 a, b を開回路電圧の評価指標として放電電流値に対してプロットしたものが Fig.10, 11 である。定数 a をプロットした Fig.10 では、縦軸は放電終了後から 1 時間が経過するまでに変化した電圧値、横軸は放電電流値を示す。また、定数 b をプロットした Fig.11 では、縦軸は時定数を、横軸は放電電流値を示す。Fig.10 より、放電終了電圧が低いほど、つまり残容量が少ないほど開回路電圧の絶対的な電圧変化幅が大きくなるのがわかる。さらに、放電電流値が大きい場合も同様なことが言え、Fig.10 の通り、グラフは右上がりとなる。また、Fig.11 より放電電流値が大きいほど短時間での電圧変化が大きくなるのがわかる。つまり、Fig.11 のグラフはすべて右下がりの傾向を示し、大電流ほど短時間において電圧が急激に変化することがわかる。

以上のことから、大電流で放電を行った場合、その後の開回路電圧は絶対的な電圧変化も大きく、また放電終了直後の短時間における電圧変化も大きくなる。この状況を説明する一つの仮説として、電池の自己発熱の影響があるのではないかと考える。すなわち、放電電流値が大きいほど

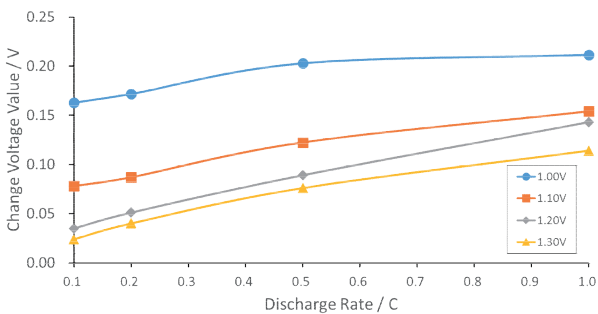


Fig.10 Voltage variation vs. discharge rate

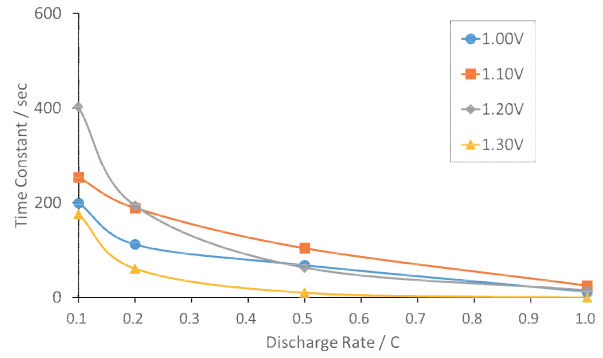


Fig.11 Time constant vs. discharge rate

発熱が大きく内部の温度が上昇する。内部温度の上昇は、放電終了直後の急激な温度変化と温度が常温に戻るまでの所要時間を長くする。このため放電初期の時定数が小さく、なおかつ電圧の絶対的な変化が大きくなると定性的に考えている。

8. 5 章での推定法の拡張

ここでは、Fig.9 を用いた残容量の推定方法を説明し、5 章での推定法との差異を述べる。

Fig.9 において、いずれの場合でも開回路電圧が容易に補間される特性を示すため、放電終了電圧、放電終了後からの時間、さらにその時点での開回路電圧がわかれば、Fig.9 のどの開回路電圧に近いのか、つまり、終止電圧がいくつで、どれだけの放電電流で放電した後の開回路電圧近傍の電圧であるかがわかる。そして、放電電流と放電終了電圧から残容量を推定することが可能である。Fig.9 を参照して求めた放電電流は、放電時の電流値を一定の値として仮定するものであるから、等価放電電流と呼ぶことにする。

5 章で示した残容量推定法は、前提条件として、放電時の電流が一定であり、その値も既知である必要があった。一方、本章で示した残容量推定法は、放電終了時から電圧を測ることだけで等価放電電流として放電時の放電電流値を求められるため、5 章での推定法で前提条件となっていた放電電流値が既知である必要がない。電池の残容量測定の際に容易に実測可能な電圧から、未知のパラメータである放電電流が求められるところが本章で示した残容量推定法の特徴である。理想的な残容量推定法と以上の内容をまとめたものが Table1 である。

Table 1 Estimation methods

残容量推定法	仮定	推定の手順
5章での推定手法	放電電流一定 電流値既知	開回路電圧+時間 ⇒放電終了電圧 ⇒残容量
8章での推定手法	放電電流一定	放電終了電圧+開回路電圧+時間 ⇒等価放電電流 ⇒残容量
理想的な推定手法	なし	開回路電圧 ⇒残容量

9. まとめ

ニッケル水素電池に関して、放電終了時の電圧、残存容量、そして開回路電圧の関係性を示した。開回路電圧の振る舞いに関する定性的な説明はなされているが、定量的な解析は少ない。その開回路電圧に対して実験データを用いた解析結果を示した。本論文で得られた結果をまとめると以下ようになる。

- (1) 放電電流が既知で一定の場合には、開回路電圧から放電終了時の電池電圧が推定でき、さらに、その値を電池の残存容量に換算することができる。
- (2) 数種類の放電電流に対する開回路電圧を観測した結果、各開回路電圧の特性が容易に補間可能なため、開回路電圧がわかれば、放電電流値が求められ、さらに残存容量が推定できる。したがって、電圧を測定することだけで、(1)とは違い放電電流値が未知であっても残存容量が推定できる見通しが得られる。今後は以下のようなことを検討していく。

- (1) 放電電流値が大きいほど絶対的な電圧変化が大きく、時定数の小さな開回路電圧が生じるが、この特性は熱現象に起因するものであると考える。このことを理論と実験によって確認する。
- (2) 実際に使用されている電池の放電電流値を一定値と決めることは一般性を欠く。そのため多様な放電パターンで実験を行い、その結果を組み合わせることで現実的な条件でも残存容量推定が行えるように開回路電圧を用いた残存容量推定法を確立していく。

参考文献

- [1] 「平成 22 年度 特許出願技術動向調査報告書（概要）－電池の充放電技術」（平成 22 年 4 月）
- [2] 池澤 克哉，丸山 孝生：「エネルギーマネジメントシステムにおける電池利用技術」，横河技報，Vol.56 No2 (2011)
- [3] 金村 聖志：「電気化学－基礎と応用」，化学同人，第 1 版，pp56-57 (2011)
- [4] 竹野 和彦，山崎 幹夫，室山 誠一：「二次電池の開回路電圧特性と等価回路」，電子情報通信学会，Vol.1994 No.Shuki, pp.400 (1994.09)