

エネルギーシステム・要素論

第6回 電池2

燃料電池および

二次電池のモデル化

2021年5月21日

# 電池の充放電効率

- 大域的な充放電効率
  - 完全充放電サイクルで定義
    - 充電エネルギーに対する放電エネルギーの比
  - 動作に依存する
    - 定電流充放電 Peukert test
    - 定電力充放電 Ragone test

# 電池の充放電効率

- 定電流での放電時間

- 充電電荷量  $Q_0$
- 放電電流  $I_2$

$$t_f = \frac{Q_0}{I_2}$$

- エネルギーによる効率評価

- 電池の開回路電圧  $U_{oc}$
- 内部抵抗  $R_i$
- 放電エネルギー

$$E_d = \int_0^{t_f} P_2(t) dt = t_f (U_{oc} - R_i I_2) I_2$$

- 充電エネルギー

$$|E_c| = \int_0^{t_f} |P_2(t)| dt = t_f (U_{oc} + R_i |I_2|) |I_2|$$

- 充放電効率

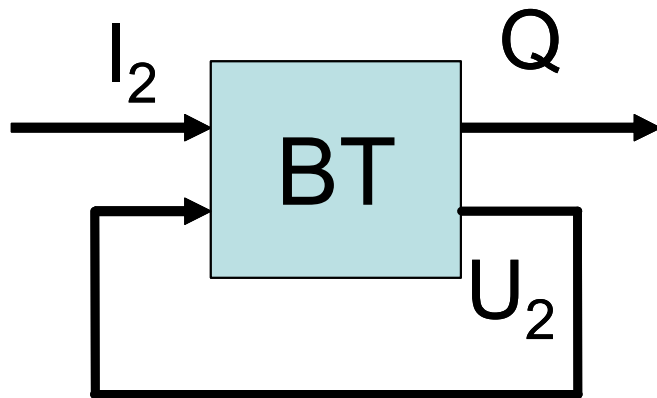
$$\eta_b = \frac{E_d}{E_c} = \frac{t_f (U_{oc} - R_i I_2) I_2}{t_f (U_{oc} + R_i |I_2|) |I_2|} = \frac{U_{oc} - R_i |I_2|}{U_{oc} + R_i |I_2|}$$

# 電池の充放電効率

- 局所効率
  - パワーによる効率評価

$$\begin{aligned}\eta_b &= \frac{P_{2,d}(t)}{|P_{2,c}(t)|} \\ &= \frac{\{U_{oc} - R_i |I_2(t)|\} |I_2(t)|}{\{U_{oc} + R_i |I_2(t)|\} |I_2(t)|} \\ &= \frac{U_{oc} - R_i |I_2(t)|}{U_{oc} + R_i |I_2(t)|}\end{aligned}$$

# 電池の動特性モデル



- 電池の過渡応答モデル

- BT

- 入力変数

- 端子電流  $I_2(t)$

- 正:放電

- 負:充電

ブロック線図の矢印とは異なることに注意

- 出力変数

- 電池の電荷量  $Q(t)$

- 内部変数

- 端子電圧  $U_2(t)$

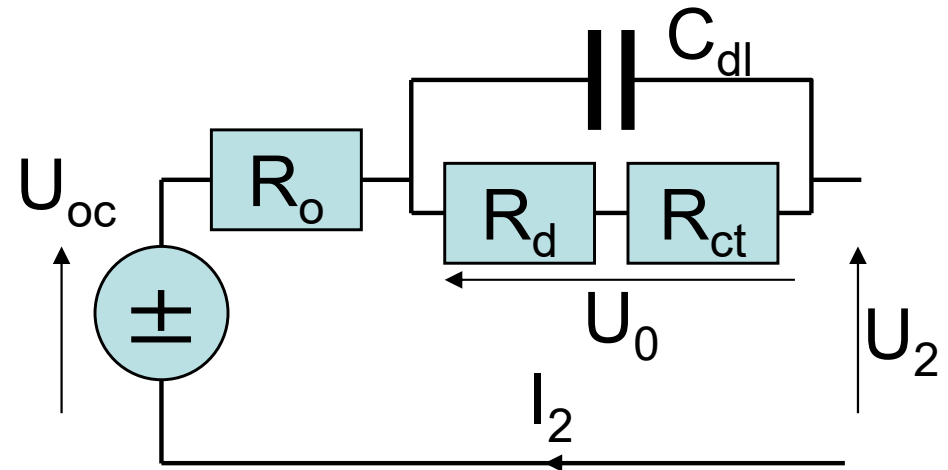
# 電池の動特性モデル①

## Randles / Thevenin model 1

- 静特性モデルの発展版

- 要素分離

- $U_{oc}$ : 開回路電圧
    - $U_o$ : 非オーム性過電圧
    - $R_o$ : オーム性電圧降下
    - $U_o$ : 過電圧・分極電圧 (非オーム性)
      - 電荷移動
      - 表面過電圧
      - 拡散過電圧
    - 電極・電解質間の電荷蓄積・分離
      - $C_{dl}$ : 二重層容量の充放電
    - 化学反応による電荷移動電流
      - $R_d$ : 拡散抵抗
      - $R_{ct}$ : 電荷移動抵抗



# 電池の動特性モデル①

## Randles / Thevenin model 2

- 等価回路のKVL, KCL

- 定常状態の内部抵抗

$$R_i = R_o + R_{ct} + R_d$$

- KVL  $U_2(t) = U_{oc} - R_o I_2(t) - U_o(t)$

- KCL

$$I_2(t) = C_{dl} \frac{dU_o(t)}{dt} + \frac{U_o(t)}{R_d + R_{ct}} \Rightarrow \frac{dU_o(t)}{dt} = \frac{1}{C_{dl}} \left\{ I_2(t) - \frac{U_o(t)}{R_d + R_{ct}} \right\}$$

$$\frac{dQ(t)}{dt} = I_2(t)$$

# 電池の動特性モデル②

## Johnson's model (ビヘイビアモデル) 1

- 回路方程式

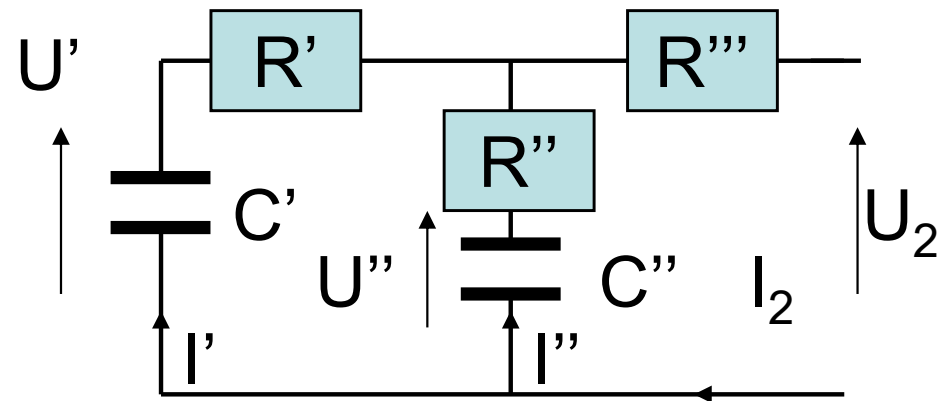
- KVL  $U'(t) - R'I'(t) = U''(t) - R''I''(t) = U_2(t) + R'''I_2(t)$

- KCL  $I_2(t) = I'(t) + I''(t)$

- 微分方程式

$$C' \frac{dU'(t)}{dt} = -I'(t)$$

$$C'' \frac{dU''(t)}{dt} = -I''(t)$$





# 電池の動特性モデル②

## Johnson's model (ビヘイビアモデル) 2

- Johnson's model(ビヘイビアモデル)
  - $I'$ ,  $I''$ を消す

$$I_2(t) = I'(t) + I''(t) = -C' \frac{dU'(t)}{dt} - C'' \frac{dU''(t)}{dt}$$

$$U'(t) + R'C' \frac{dU'(t)}{dt} = U''(t) + R''C'' \frac{dU''(t)}{dt}$$

$$U'(t) - U''(t) = -R'C' \frac{dU'(t)}{dt} + R''C'' \frac{dU''(t)}{dt}$$

# 電池の動特性モデル②

## Johnson's model (ビヘイビアモデル) 3

- Johnson's model(ビヘイビアモデル)
  - $du'/dt$ を求める

$$\begin{aligned}R''I_2(t) + [U'(t) - U''(t)] &= -R''C' \frac{dU'(t)}{dt} - R'C' \frac{dU'(t)}{dt} \\ &= -\frac{dU'(t)}{dt} C'[R'' + R']\end{aligned}$$

$$\frac{dU'(t)}{dt} = \frac{-R''I_2(t) - [U'(t) - U''(t)]}{C'[R'' + R']}$$

# 電池の動特性モデル②

## Johnson's model (ビヘイビアモデル) 4

- Johnson's model(ビヘイビアモデル)
  - $du''/dt$ を求める

$$\begin{aligned} R'I_2(t) - [U'(t) - U''(t)] &= -R'C'' \frac{dU''(t)}{dt} - R''C'' \frac{dU''(t)}{dt} \\ &= -\frac{dU''(t)}{dt} C'' [R' + R''] \end{aligned}$$

$$\frac{dU''(t)}{dt} = \frac{-R'I_2(t) + [U'(t) - U''(t)]}{C'' [R' + R'']}$$

# 電池の動特性モデル②

## Johnson's model (ビヘイビアモデル) 5

- Johnson's model(ビヘイビアモデル)
  - $U_2$ 出力変数の状態変数表示

$$\begin{aligned}U_2(t) &= U''(t) - R''I''(t) - R'''I_2(t) \\ &= U''(t) - R''I''(t) - R'''[I'(t) + I''(t)] \\ &= U''(t) + R''C'' \frac{dU''(t)}{dt} + R''' \left[ C' \frac{dU'(t)}{dt} + C'' \frac{dU''(t)}{dt} \right] \\ &= U''(t) + R'''C' \frac{dU'(t)}{dt} + [R'' + R''']C'' \frac{dU''(t)}{dt}\end{aligned}$$

# 電池の動特性モデル②

## Johnson's model (ビヘイビアモデル) 6

- Johnson's model(ビヘイビアモデル)

- つづき

$$\begin{aligned} U_2(t) &= U''(t) + R''' C' \frac{-R'' I_2(t) - [U'(t) - U''(t)]}{C' [R'' + R']} \\ &\quad + [R'' + R'''] C'' \frac{-R' I_2(t) + [U'(t) - U''(t)]}{C'' [R' + R'']} \\ &= U''(t) + R''' \frac{-R'' I_2(t) - [U'(t) - U''(t)]}{[R'' + R']} \\ &\quad + [R'' + R'''] \frac{-R' I_2(t) + [U'(t) - U''(t)]}{[R' + R'']} \end{aligned}$$

# 電池の動特性モデル②

## Johnson's model (ビヘイビアモデル) 7

- Johnson's model(ビヘイビアモデル)

$$\begin{aligned}U_2(t) &= U''(t) + \frac{-R'''R'' - R'[R'' + R''']}{R'' + R'} I_2(t) \\ &\quad + \frac{-R''' + R'' + R'''}{R' + R''} U'(t) + \frac{R''' - [R'' + R''']}{R'' + R'} U''(t) \\ &= \frac{-R'''[R'' + R'] - R'R''}{R'' + R'} I_2(t) + \frac{R''}{R' + R''} U'(t) + \frac{R'}{R'' + R'} U''(t) \\ &= -\left[ R''' + \frac{R'R''}{R'' + R'} \right] I_2(t) + \frac{R''}{R' + R''} U'(t) + \frac{R'}{R'' + R'} U''(t)\end{aligned}$$

$U_2$ の状態変数表示。 $U', U''$ は微分方程式の解,  $I_2$ は入力変数

# 集中定数電気化学モデル

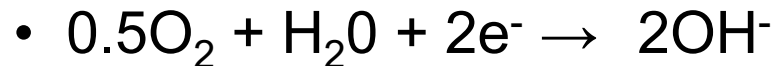
- NiMH電池

- 反応(放電)

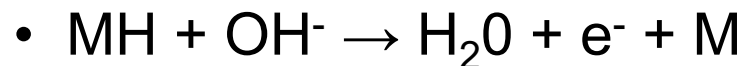
- Ni負極 主反応



- Ni負極 副反応



- MH陽極 主反応



- MH陽極 副反応



# 集中定数電気化学モデル

- Butler-Volmer 反応速度式(5種の物質の濃度)
  - 4次の反応( $Z=1,2,3,4$ )に対する電荷移動電流密度式

$$J_z = J_{z,0} \left[ \prod_i \left( \frac{c_i}{c_{i,ref}} \right)^{k_i} e^{\alpha_{a,z} K \eta_z} - \prod_j \left( \frac{c_j}{c_{j,ref}} \right)^{k_j} e^{-\alpha_{c,z} K \eta_z} \right]$$

- $J_{z,0}$ : 基準濃度における電流密度(正が酸化)
- $\alpha_{a,0}, \alpha_{c,0}$ : アノード, カソードの移動係数
- $\eta_z$ : 電荷移動反応をつかさどる表面過電圧
- $K = F / (R v_b)$ :  $F$ : ファラデー定数,  $v_b$ : セル温度,  $R$ : 気体定数
- $c$ : 物質の濃度(refは基準濃度)
- $k$ : モル定数



# 集中定数電気化学モデル

- 簡略化

- 電解液中のOH<sup>-</sup>の濃度変化, Ni(OH)<sub>2</sub>に対するNiOOH濃度を無視

$$J_1(t) = J_{1,0} \left\{ \left( \frac{c_n(t)}{c_{n,ref}} \right) \left( \frac{c_e}{c_{e,ref}} \right) e^{0.5K\eta_1(t)} - \left( \frac{c_{n,max} - c_n(t)}{c_{n,max} - c_{n,ref}} \right) e^{-0.5K\eta_1(t)} \right\}$$

$$J_2(t) = J_{2,0} \left\{ \left( \frac{c_e}{c_{e,ref}} \right)^2 e^{K\eta_2(t)} - \left( \frac{p_o(t)}{p_{o,ref}} \right)^{0.5} e^{-K\eta_2(t)} \right\}$$

$$J_3(t) = J_{3,0} \left\{ \left( \frac{c_m(t)}{c_{m,ref}} \right)^\mu \left( \frac{c_e}{c_{e,ref}} \right) e^{0.5K\eta_3(t)} - e^{-0.5K\eta_3(t)} \right\}$$

- $c_n(t)$ : Ni(OH)<sub>2</sub>濃度
- $c_e$ : OH<sup>-</sup>濃度(KOH電解質)
- $c_m(t)$ : MH中の水素濃度
- $\mu$ : 化学反応係数
- $p_o(t)$ : 酸素分圧

$$J_4(t) = -J_{4,0} \left( \frac{p_o(t)}{p_{o,ref}} \right)$$

# 集中定数電気化学モデル

- 表面過電圧  $\eta_1(t) = \Delta\Phi_{pos}(t) - \phi_1(t)$   
 $\eta_2(t) = \Delta\Phi_{pos}(t) - \phi_2(t)$   
 $\eta_3(t) = \Delta\Phi_{neg}(t) - \phi_3(t)$ 
  - $\Delta\Phi_{pos}(t), \Delta\Phi_{neg}(t)$ : 固体・液体界面電位差
  - $\phi_1(t), \phi_2(t), \phi_3(t)$ : 基準状態における平衡電位
- 電極における電荷平衡条件

$$I_2(t) = S_{pos} [J_1(t) + J_2(t)]$$

$$I_2(t) = -S_{neg} [J_3(t) + J_4(t)]$$

- $S_{pos}, S_{neg}$ : 陽極, 負極の電極面積

# 集中定数電気化学モデル

- Niの質量バランス

$$\frac{d}{dt} c_n(t) = -\frac{J_1(t)}{l_{y,pos} F}$$

- $l_{y,pos}$ : Niの実効厚

- MHの質量バランス電極における電荷平衡条件

$$\frac{d}{dt} c_m(t) = -\frac{J_3(t)}{l_{y,neg} F}$$

- $l_{y,neg}$ : MHの実効厚

- 酸素の質量バランス

$$\frac{d}{dt} p_o(t) = -\frac{Rv_b}{V_{gas}} \frac{S_{pos} J_2(t) + S_{neg} J_4(t)}{F}$$

- $V_{gas}$ : 気体の体積

- 充電状態

$$q(t) = 1 - \frac{C_n(t)}{C_{n,max}}$$

# 電池の熱モデル

- 電池温度 $v_b$ は効率, 寿命, 容量に影響する
- 構成
  - 熱容量 $C_{t,b}$
  - 熱源
    - 内部抵抗損失
    - 寄生反応(クーロン効率に関係)
- 熱平衡の式

$$\frac{d}{dt} v_b(t) = \frac{q_{in}(t) - q_{out}(t)}{C_{t,b}} \quad q_{in}(t) = R_i I_2(t)^2 \quad q_{out}(t) = \frac{v_b(t) - v_{air}(t)}{R_{th}}$$

$$v_{air}(t) = v_a + \frac{1}{2} \frac{q_{out}(t)}{m_a c_{pa}}$$

- $m_a$ : 冷却風量
- $c_{p,a}, v_a$ : 比熱および入り口温度
- $R_{th}$ : 等価熱抵抗(伝導 $s/kA$ , 対流 $1/hA$ ,  $s$ : 厚さ,  $h$ : 対流熱伝達係数,  $k$ : 熱伝導度)