

エネルギーシステム・要素論 第五回 一次電池・二次電池

2023年6月30日

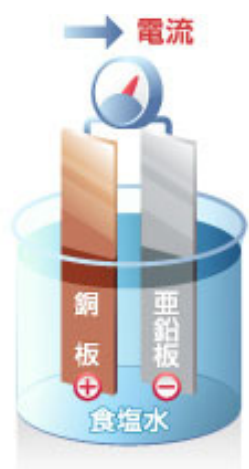
電池の歴史



肖像
wikipediaより

Alessandro Volta
1745年2月18日 - 1827年3月5日

Sanyo HPより



- ボルタの電池
 - 1800年頃発明
 - オリジナル
 - 銀, 錫, 食塩水
 - 一般には銅と亜鉛
- 乾電池の発明
 - 1885年 屋井先蔵 (日本人)
 - 松下幸之助が発展させる

おもな一次電池の種類

- マンガン乾電池
 - 正極 二酸化マンガン
 - 負極 亜鉛
 - 電解液 塩化亜鉛
 - 電圧 1.5V
- アルカリマンガン乾電池
 - 正極 二酸化マンガンと黒鉛粉末
 - 負極 亜鉛、水酸化カリウム
 - 電解液 塩化亜鉛
 - 電圧 1.5V
- オキシライド乾電池(製造中止)
 - 正極 オキシ水酸化ニッケル, 二酸化マンガン, 黒鉛
 - 負極 亜鉛
 - 電圧 1.5V(1.7V)
- 酸化銀電池(ボタン電池)
 - 正極 酸化銀
 - 負極 ゲル化亜鉛
 - 電解液 水酸化カリウムor水酸化ナトリウム
- 水銀電池(昔のボタン電池)
 - 正極 酸化水銀
 - 負極 亜鉛
 - 電解液 水酸化カリウム+酸化亜鉛
- EVOLTA(アルカリ電池扱い)
 - 正極 オキシ水酸化チタン, 二酸化マンガン, 黒鉛
 - 負極 亜鉛
 - 電圧 1.5V(1.6V)
- その他
 - ニッケル系一次電池
 - ニッケル水素電池とアルカリ電池の合成
 - 正極 オキシ水酸化ニッケル
 - 負極 亜鉛
 - 電解液 水酸化カリウム
 - 空気亜鉛電池(補聴器用)
 - 正極 酸素
 - 負極 亜鉛
 - 電解液 アルカリ金属水酸化物or水酸化カリウム
 - リチウム電池(メモリーバックアップ用)
 - 正極 二酸化マンガン他
 - 負極 金属リチウム
 - 電解液 有機溶媒+リチウム塩
 - 海水電池
 - 正極 酸化鉛or酸化銀
 - 負極 マグネシウム
 - 電解液 海水

主な二次電池の種類

- 一般型
 - 鉛蓄電池
 - リチウムイオン二次電池
 - リチウムイオンポリマー二次電池
 - ニッケル・水素蓄電池
 - ニッケル・カドミウム蓄電池
 - ニッケル・鉄蓄電池
 - ニッケル・亜鉛蓄電池
 - 酸化銀・亜鉛蓄電池
- 液循環型
 - レドックス・フロー電池
 - 亜鉛・塩素電池
 - 亜鉛・臭素電池
- メカニカルチャージ型(負極取換式)
 - アルミニウム・空気電池
 - 空気・亜鉛電池
 - 空気・鉄電池
- 高温動作型
 - ナトリウム・硫黄電池
 - リチウム・硫化鉄電池
 - ゼブラ電池
 - (名称:ゼオライト電池研究アフリカプロジェクトに由来)
 - ナトリウム塩化ニッケル(Na/NiCl₂)電池
 - 深い放電サイクルに強い

鉛蓄電池

- ・ 正極 二酸化鉛
- ・ 負極 鉛
- ・ 電解液 希硫酸
- ・ 電圧 2V
- ・ 安価
- ・ 重い
- ・ 大電流放電可能
- ・ メモリー効果無し
- ・ サルフェーション(負極板表面に硫酸鉛結晶が発生)

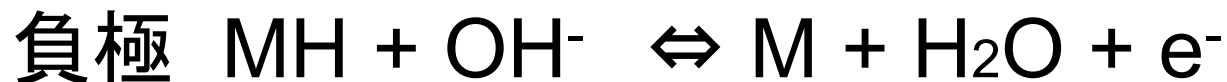
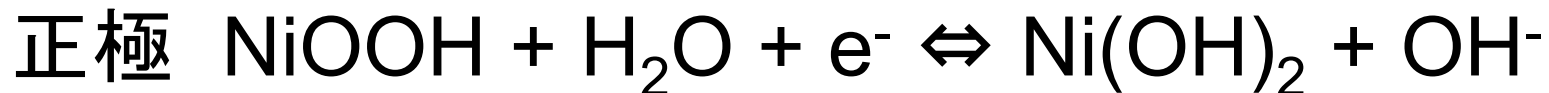


ニッケル水素二次電池

(NiMH: Nickel metal hydride)

- 正極 水酸化ニッケル
- 負極 水素吸蔵合金
- 電解液 水酸化カリウム水溶液
- 電圧1.2V
- 用途
 - ハイブリッド自動車
 - 電池の安全性
 - トヨタ, ホンダ
 - デジカメ
 - おもちゃ
 - ラジコン

反応



M:水素吸蔵合金, MH:金属水素化物

放電 →

← 充電

詳しくは次々頁

ニッケル水素二次電池

(NiMH: Nickel metal hydride)

- NiCd電池との比較
 - ニカド電池より容量密度が高い
 - カドミウムを含まない
 - 自然放電が多い
 - メモリ効果
 - 過充電に弱い
- リチウム電池との比較
 - 大電流時放電特性に優れる
 - 単純な回路で充放電が可能
 - 安全性

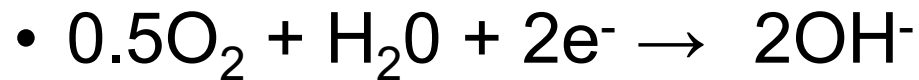
ニッケル水素二次電池

- 反応(放電)

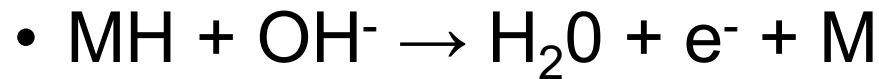
- Ni負極 主反応



- 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
- η_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⁻の濃度変化, Ni(OH)₂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)₂濃度
- c_e : OH⁻濃度(KOH電解質)
- $c_m(t)$: MH中の水素濃度
- μ : 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)

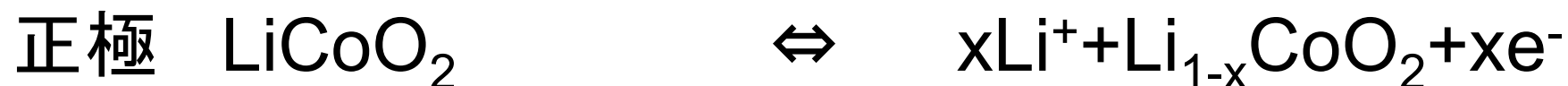
リチウムイオン二次電池

- 構成(様々あるので下記は例)
 - 負極 炭素等
 - 正極 リチウム遷移金属
酸化物
 - 電解質 有機溶媒(炭酸エチレン,炭酸ジエチル)+リチウム塩(六フッ化リン酸リチウム)
- 高い電圧
 - 高いエネルギー密度
 - 短絡時には急過熱, 発火
 - 保護回路必要
- メモリー効果小さい
 - 継ぎ足し充電
- デンドライトが析出しない
- 満充電状態保存で電池が劣化
- 充放電制御が必要
 - 過充電
 - 負極側に金属リチウム析出
 - 正極の酸化状態が高まって危険な状態になる
 - 過放電
 - 正極のコバルト溶出
 - 負極の集電体の銅溶出
- 1990年旭化成, ソニーが実用化
- 1998年リチウムイオンポリマー電池(ゲル状ポリマー電解質)
- 日本メーカーのシェアが高い
 - 最近では中韓にやられてる
- 小容量機器から大容量機器へ

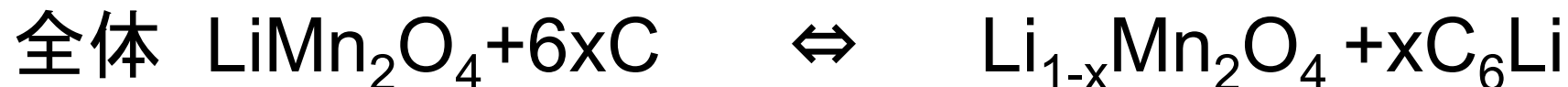
リチウムイオン二次電池

反応

コバルト酸リチウム正極 (約160mAh/g)



マンガン酸リチウム正極 (約130mAh/g)



全固体電池

- 電解質 液体→固体
 - 液漏れが無いので構造や形状が自由
 - 薄型などが可能
 - 薄い層を重ねて小型・大容量化が可能
 - 頑丈。変質しにくいいため寿命が長くて熱や環境変化に強い
 - 多層化により高速充放電が可能

全固体電池

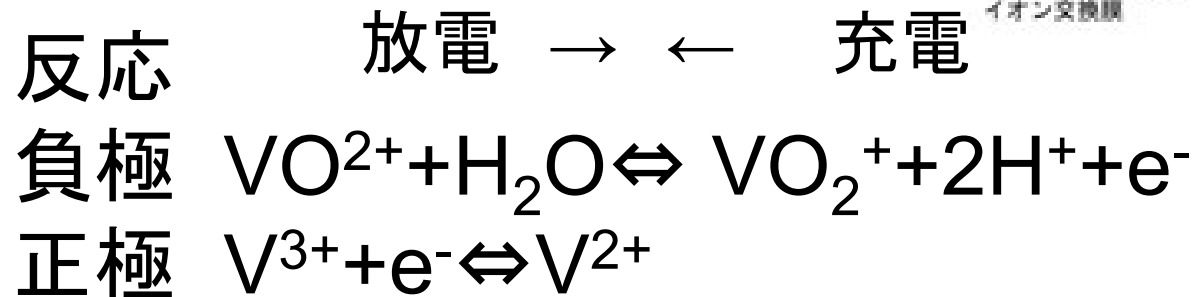
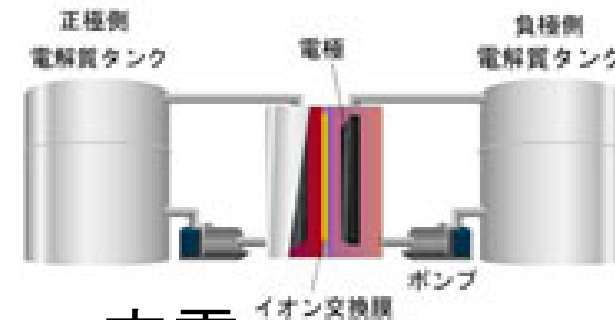
- 形状による分類
 - バルク型(箱型)
 - 利点:大容量・ハイパワー
 - 欠点:サイズが大きく形状に制約がある
 - 薄膜型
 - 利点:小型で柔軟、高耐久・長寿命
 - 欠点:容量とパワーが限られる

全固体電池

- 電解質による分類
 - 酸化物系(セラミック系)
 - 利点:安全性が高く高耐久、構造の自由度が高い
 - 欠点:容量少。素材の選択肢が限られる
 - 硫化物系
 - 利点:大容量ハイパワー。製造方法が豊富で素材の選択肢が多い
 - 欠点:可燃性・毒性、技術的な課題が多い
 - ポリマー系(高分子化合物)
 - 利点:生産性が極めて高く、弾力性, 高耐久。
 - 欠点:容量少。安全性劣る。

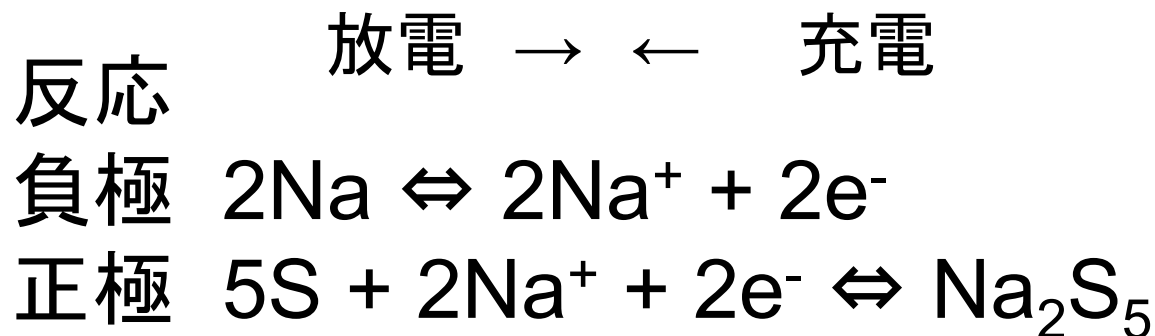
レドックスフロー電池

- 反応部と貯蔵部が分離
 - 出力と容量を別個に設計可能
 - 電解質をポンプで循環する必要あり
- 構成
 - 正極 カーボン
 - 負極 カーボン
 - 電解質 硫酸バナジウム水溶液
 - 他 イオン交換膜, セパレータ
- 住友電工・関西電力
 - 中止
 - 海外で再注目されつつある
- バナジウム系レドックスフロー電池
 - 出力電圧が鉄-クロム系に比べて高い
 - 電極反応が早い
 - 電解質が混合しても問題ない



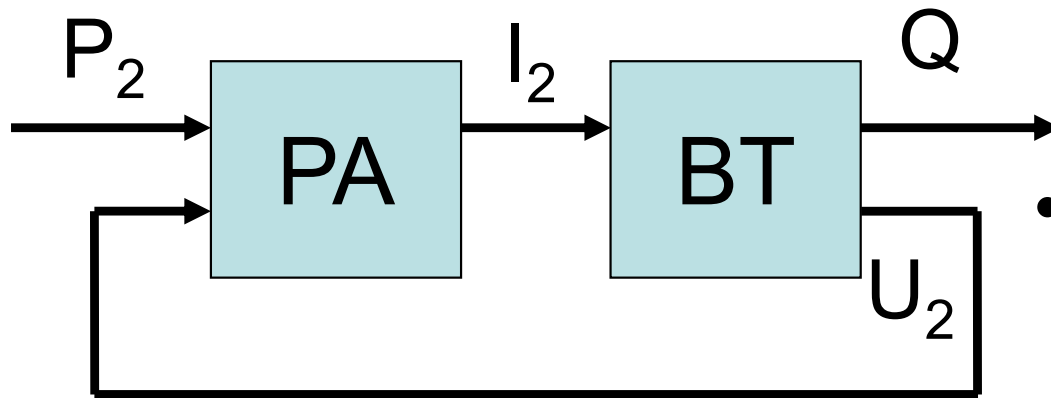
ナトリウム・硫黄電池

- 負極 ナトリウム
- 正極 硫黄
- 電解質 β -アルミナ
- ナトリウム・硫黄が熔融状態で動作
- β -アルミナ電解質のイオン伝導性を高めるために高温(約300~350°C)で運転
- 鉛蓄電池に比べて体積・重量が3分の1程度
- ヒーターによる加熱と放電時の発熱を用いて、作動温度域(300°C程度)に温度を維持
- 日本ガイシと東京電力
- Na,S:消防法の危険物



二次電池の準定常モデル1

BT:二次電池反応
PA:内部変数変換



- 入力変数
 - 端子出力電力 $P_2(t)$
- 出力変数
 - 電池の電荷量 $Q(t)$
- 内部変数
 - 端子電圧 $U_2(t)$
 - 端子電流 $I_2(t)$

$$I_2(t) = \frac{P_2(t)}{U_2(t)}$$

二次電池の準定常モデル2

- 電池の容量はAhで表す
 - 定電流の充電・放電で評価
 - 定電流放電試験
 - 満充電時 開放端子電圧Uoc
 - 放電終了電圧まで定電流I₂で放電 (例Uocの80%)
 - 放電時間t_f
 - 依存関係はPeukertの式で表される

$$t_f = \text{const} \cdot I_2^{-n}$$

- n:ポイカート指数
1~1.5(鉛電池で1.35程度)
- 電池の容量は充放電電流に依存する

二次電池の準定常モデル3

- 放電電流 I_2^* に対する容量 Q_0^*
 - 放電電流が異なると容量も変化する

- 非線形性

$$Q_0^* = I_2^* t_f^* = I_2^* \cdot \text{const} \cdot I_2^{*-n} = \text{const} \cdot I_2^{*1-n}$$

$$Q_0 = I_2 t_f = \text{const} \cdot I_2^{1-n}$$

$$\frac{Q_0}{Q_0^*} = \frac{\text{const} \cdot I_2^{1-n}}{\text{const} \cdot I_2^{*1-n}} = \left(\frac{I_2}{I_2^*} \right)^{1-n}$$

- 修正Peukert式
 - K_c :定数

$$\frac{Q_0}{Q_0^*} = \frac{K_c}{1 + (K_c - 1) \left(\frac{I_2}{I_2^*} \right)^{n-1}}$$

二次電池の準定常モデル4

- 電池の容量の表現

- Cレート

- 1Cレート

- 電池の全容量を一時間で充放電する電流値

- 自動車用では100Cレート(1/100時間で放電)で評価するのが一般的

- 電池容量 Q_0 (Ah)

- 放電電流 I_0 (A)

$$c(t) = \frac{I_2(t)}{I_0} \qquad I_0 = \frac{Q_0}{1}$$

- $C=1/x$ で表す

- x (h)は電池を放電するのに要する時間

二次電池の準定常モデル5

- 充電状態(SoC: State of charge): $q(t)$
 - 定格電池容量 Q_0 に対する出力可能な電荷量の比

$$q(t) = \frac{Q(t)}{Q_0}$$

- 電荷残量 Q は通常測れない
 - 電荷量変化と放電電流の関係

$$\dot{Q}(t) = -I_2(t)$$

- 充電電流は全部充電電荷とはならない
 - 充電損失

$$\dot{Q}(t) = -\eta_c I_2(t)$$

- η_c :クーロン効率

二次電池の準定常モデル6

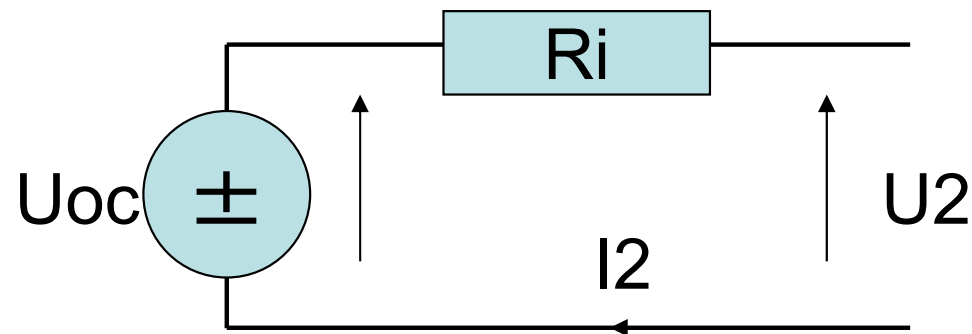
- 電池の等価回路

- 構成

- 理想電圧源(開回路電圧) U_{oc}
- 内部抵抗 R_i

- KVL

$$U_{oc}(t) - R_i(t)I_2(t) = U_2(t)$$



二次電池の準定常モデル7

- 等価回路の開回路電圧
 - 電池の開回路電圧 U_{oc}
 - 電池電荷 $q(t)$ の関数

$$U_{oc}(t) = \kappa_2 q(t) + \kappa_1$$

- 平衡電位をあらわす
- κ_1, κ_2 は電池の組成, セル数に依存する定数。動作状態に依存しない。
- 電圧源とコンデンサの直列回路ともとれる
- Nernst式でより厳密に表す
- 実用上は表参照方式

二次電池の準定常モデル8

- 等価回路の内部抵抗

- 電池の内部抵抗 R_i

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

- オーム性抵抗 R_o

- 電解質・電極・端子間接続を直列した成分

- 電荷移動抵抗 R_{ct}

- 電極反応における電荷移動に関する成分

- 拡散・濃度抵抗 R_d

- 電解質中のイオンの濃度勾配による拡散に関する成分

- 欠点 電池電流に依存しないため、モデルの制約大

- Tafel式を用いた非線形モデル

二次電池の準定常モデル9

等価回路の内部抵抗と出力電圧

- 電池の内部抵抗 R_i
 - 充電状態 q に応じて変化するモデル
 - 満充電 $q=1$

$$R_i(t) = \kappa_4 q(t) + \kappa_3$$

- 等価回路の端子電圧

$$\begin{aligned} U_2(t) &= U_{oc}(t) - R_i(t)I_2(t) \\ &= \kappa_2 q(t) + \kappa_1 - [\kappa_4 q(t) + \kappa_3]I_2(t) \\ &= \kappa_1 - \kappa_3 I_2(t) + [\kappa_2 - \kappa_4 I_2(t)]q(t) \end{aligned}$$

- 満充電時開放電圧 $U_2(t) = \kappa_1 + \kappa_2$
- 満充電時端子電圧の電圧降下分 $[\kappa_3 + \kappa_4]I_2(t)$

二次電池の準定常モデル9

等価回路の内部抵抗と出力電圧

- 充電状態 q における端子電圧の電圧降下の増分

$$\begin{aligned} & [\{\kappa_1 + \kappa_2\} - \{\kappa_3 + \kappa_4\}I_2(t)] - \{\kappa_1 - \kappa_3 I_2(t) + [\kappa_2 - \kappa_4 I_2(t)]q(t)\} \\ &= -[\kappa_2 - \kappa_4 I_2(t)]q(t) + \kappa_2 - \kappa_4 I_2(t) \\ &= [\kappa_2 - \kappa_4 I_2(t)][1 - q(t)] \end{aligned}$$

二次電池の準定常モデル10

端子電圧の電力とSOCで表現

- 入力電力と端子電圧・電流の関係 $I_2(t) = \frac{P_2(t)}{U_2(t)}$
- 端子電圧の内部変数の電流 I_2 を消去

$$U_2(t) = \kappa_1 - \kappa_3 I_2(t) + [\kappa_2 - \kappa_4 I_2(t)] q(t)$$
$$= \kappa_1 - \kappa_3 \frac{P_2(t)}{U_2(t)} + \left[\kappa_2 - \kappa_4 \frac{P_2(t)}{U_2(t)} \right] q(t)$$

$$U_2(t)^2 = \kappa_1 U_2(t) - \kappa_3 P_2(t) + [\kappa_2 U_2(t) - \kappa_4 P_2(t)] q(t)$$

$$U_2(t)^2 - [\kappa_1 + \kappa_2 q(t)] U_2(t) + P_2(t) [\kappa_3 + \kappa_4 q(t)] = 0$$

$$U_2(t) = \frac{\kappa_1 + \kappa_2 q(t)}{2} \pm \sqrt{\frac{[\kappa_1 + \kappa_2 q(t)]^2}{4} - P_2(t) [\kappa_3 + \kappa_4 q(t)]}$$

二次電池の準定常モデル11

端子電圧の入力電力表現

- 入力電力と端子電圧・電流の関係
- 等価回路のKVLから電流 I_2 を消去

$$I_2(t) = \frac{P_2(t)}{U_2(t)}$$

$$U_2(t) = U_{oc}(t) - R_i(t)I_2(t)$$

$$= U_{oc}(t) - R_i(t) \frac{P_2(t)}{U_2(t)}$$

簡略モデル

$$U_2(t)^2 - U_{oc}(t)U_2(t) + R_i(t)P_2(t) = 0$$

$$U_2(t) = \frac{U_{oc}(t)}{2} \pm \sqrt{\frac{U_{oc}(t)^2}{4} - P_2(t)R_i(t)}$$

二次電池の準定常モデル12

端子電圧と入力電力の関係

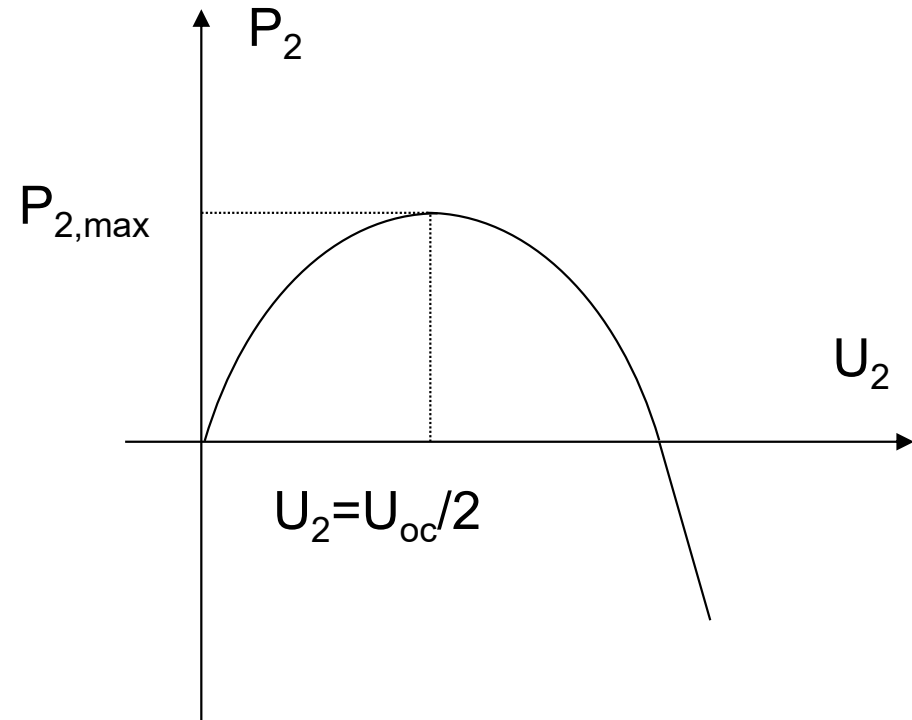
- 放電時の条件

$$P_2(t) > 0$$

$$U_2(t) < U_{oc}(t)$$

- 出力電力は端子電圧の二次関数

$$P_2(t) = \frac{-U_2(t)^2 + U_{oc}(t)U_2(t)}{R_i(t)}$$



二次電池の準定常モデル13

端子電圧と入力電力の関係

- 最大放電電力 $\frac{dP_2}{dU_2} = \frac{d}{dU_2} \frac{-U_2(t)^2 + U_{oc}(t)U_2(t)}{R_i(t)}$
 - 極値条件 $= \frac{-2U_2(t) + U_{oc}(t)}{R_i(t)} = 0 \quad U_{oc}(t) = 2U_2(t)$
- 最大電力 $P_{2,\max}(t) = \frac{-\left(\frac{U_{oc}(t)}{2}\right)^2 + U_{oc}(t)\frac{U_{oc}(t)}{2}}{R_i(t)} = \frac{U_{oc}(t)^2}{4R_i(t)}$
- この時の電圧, 電流 $U_{2,P}(t) = \frac{U_{oc}(t)}{2}$
 $U_{2,P}(t) = U_{oc}(t) - R_i(t)I_{2,P}(t) \quad I_{2,P}(t) = \frac{U_{oc}(t)}{2R_i(t)}$

二次電池の準定常モデル14

端子電圧と入力電力の関係

- 電池の端子電圧の制約条件

$$U_2 \in (U_{2,\min}, U_{2,\max})$$
$$U_{2,\min} > U_{2,P} \quad \text{の場合}$$

- 制約条件下における最大放電電力・電流

$$P_{2,\max}(t) = \frac{U_{oc}(t)U_{2,\min} - U_{2,\min}^2}{R_i(t)}$$

$$U_{2,\min}(t) = U_{oc}(t) - R_i(t)I_{2,\max}(t)$$

$$I_{2,\max}(t) = \frac{U_{oc}(t) - U_{2,\min}}{R_i(t)}$$

二次電池の準定常モデル15

端子電圧と入力電力の関係

- 制約条件下における最大充電電力・電流

- 端子電圧 $U_2 > U_{oc}$

- 最大電力は端子電圧上限で決まる

- 放電異なり外部電圧の制限はない

$$P_{2,\min}(t) = \frac{U_{oc}(t)U_{2,\max} - U_{2,\max}^2}{R_i(t)}$$

- 最大充電電流(負値)

$$U_{2,\max}(t) = U_{oc}(t) - R_i(t)I_{2,\min}(t)$$

$$I_{2,\min}(t) = \frac{U_{oc}(t) - U_{2,\max}}{R_i(t)}$$