エネルギーシステム論
第7回　電池5
二次電池のモデル化

過渡応答モデル

平成21年11月20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Q0
  - 放電電流I2

$$t_f = Q_0 / I_2$$

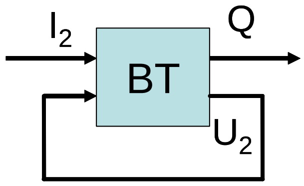
- エネルギーによる効率評価
  - 電池の開回路電圧Uoc
  - 内部抵抗Ri
  - 放電エネルギー $E_d = \int_0^{t_f} P_2(t)dt = t_f(U_{oc} - R_i I_2) I_2$
  - 充電エネルギー $|E_c| = \int_0^{t_f} |P_2(t)| dt = t_f(U_{oc} + R_i |I_2|)|I_2|$
  - 充放電効率 $\eta_b = \frac{E_d}{E_c} = \frac{t_f(U_{oc} - R_i I_2) I_2}{t_f(U_{oc} + R_i |I_2|)|I_2|} = \frac{U_{oc} - R_i |I_2|}{U_{oc} + R_i |I_2|}$

電池の充放電効率

- 局所効率
  - パワーによる効率評価

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

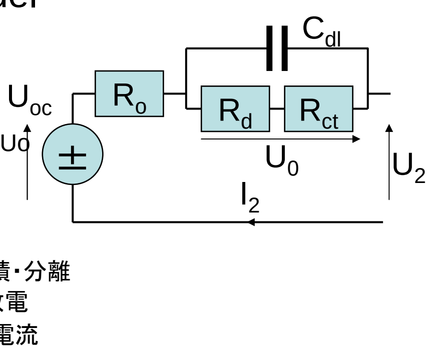
電池の動特性モデル



- 入力変数
  - 端子電流$I_2(t)$
    - 正:放電
    - 負:充電
- 出力変数
  - 端子電圧U2(t)
  - 電池の電荷量Q(t)
- 電池の過渡応答

電池の動特性モデル 等価回路

- Randles / Thevenin model
  - 静特性モデルの発展版
    - 要素分離
      - オーム性電圧降下Ro
      - 過電圧・分極(非オーム性)Uo
        - » 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
        - » 二重層容量C_{dl}の充放電
      - 化学反応による電荷移動電流
        - » 拡散抵抗R_d
        - » 電荷移動抵抗R_{ct}



電池の動特性モデル 回路方程式

- 等価回路のKVL, KCL
  - U_o:非オーム性過電圧
  - 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

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

電池の動特性モデル 等価回路

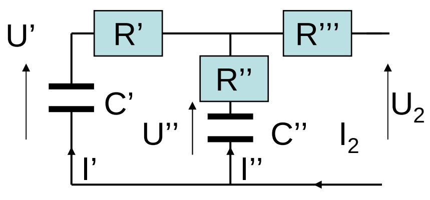
- Johnson’s model(ビヘイビアモデル)
  - 回路方程式

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

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

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

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



電池の動特性モデル 等価回路

- 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 等価回路

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

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

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

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

電池の動特性モデル 等価回路

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

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

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

電池の動特性モデル 等価回路

- Johnson's model(ビヘイビアモデル)
  - U2の状態変数表示

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

電池の動特性モデル 等価回路

- Johnson's model(ビヘイビアモデル)
  - つづき

$$U_2(t) = U''(t) + R'''C' \frac{-R''I_2(t) - [U'(t) - U''(t)]}{C'[R'' + R']}$$
$$+ [R'' + R''']C'' \frac{-R'I_2(t) + [U'(t) - U''(t)]}{C''[R' + R'']}$$
$$= U''(t) + R''' \frac{-R''I_2(t) - [U'(t) - U''(t)]}{[R'' + R']}$$
$$+ [R'' + R'''] \frac{-R'I_2(t) + [U'(t) - U''(t)]}{[R' + R'']}$$

電池の動特性モデル 等価回路

- Johnson's model(ビヘイビアモデル)

$$U_2(t) = U''(t) + \frac{-R'''R'' - R'[R'' + R''']}{R'' + R'} I_2(t)$$
$$+ \frac{-R''' + R'' + R'''}{R' + R''} U'(t) + \frac{R''' - [R'' + R''']}{R'' + R'} U''(t)$$
$$= \frac{-R'''[R'' + R'] - R'R''}{R'' + R'} I_2(t) + \frac{R''}{R' + R''} U'(t) + \frac{R'}{R'' + R'} U''(t)$$
$$= -\left[1 + \frac{R'R''}{R'' + R'}\right] I_2(t) + \frac{R''}{R' + R''} U'(t) + \frac{R'}{R'' + R'} U''(t)$$

U2の状態変数表示

集中定数電気化学モデル

- NiMH電池
  - 反応(放電)
    - Ni負極　主反応
      - $NiOOH + H_20 + e^- \rightarrow Ni(OH)_2 + OH^-$
    - Ni負極　副反応
      - $0.5O_2 + H_20 + 2e^- \rightarrow 2OH^-$
    - MH陽極　主反応
      - $MH + OH^- \rightarrow H_20 + e^- + M$
    - MH陽極　副反応
      - $2OH^- \rightarrow 0.5O_2 + H_20 + 2e^-$

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

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

- $J_{z,0}$: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
- $K=F/(Rv_b)$: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

$$I_2(t)=S_{pos}\left[J_1(t)+J_2(t)\right]$$
$$I_2(t)=-S_{neg}\left[J_3(t)+J_4(t)\right]$$

  - 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

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

  - V_{gas}:気体の体積
- 充電状態

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