エネルギーシステム･要素論
第6回　電池4
二次電池のモデル化

ゆっくりとした充放電応答

平成24年01月20日

リン酸形燃料電池 (PAFC)

- 電解質　リン酸(H_3PO_4)水溶液
- 動作温度　200℃程度
- 発電効率は　約40%LHV
- 白金触媒利用(CO被毒)
- 工場、ビル用（100/200kW級）

溶融炭酸塩形燃料電池 (MCFC)

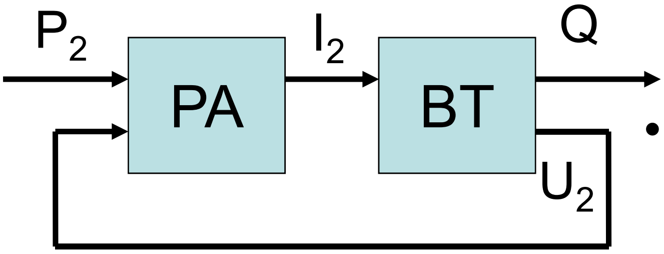
- 火力発電所の代替用途
- 白金触媒を用いない内部改質方式
  - 水素イオン(H+)の代わりに炭酸イオン($CO_3{}^{2-}$)を用いる
- 電解質　溶融炭酸塩（炭酸リチウム、炭酸カリウム）
- 燃料　水素，天然ガス，石炭ガス
- 動作温度　600℃～700℃程度
- 発電効率　約45%LHV
- 燃料極側排ガスの二酸化炭素濃度は80%程度
  - CO_2回収

固体酸化物形燃料電池 (SOFC)

- 動作温度は700～1000℃程度
  - 排熱の利用に有利
  - 高耐熱の材料が必要
  - 起動停止時間長い
- 電解質　イオン伝導性セラミックス(安定化ジルコニア,ランタン・ガリウムのペロブスカイト酸化物)
- 空気極で生成した酸化物イオン($O_2{}^-$)が電解質を透過し、燃料極で水素と反応
- 水素，天然ガス，石炭ガスを燃料として用いることが可能。
- 1～10kW級
- 発電効率　56.1%LHV
- 改質器は不要

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P2(t)
- 出力変数
  - 電池の電荷量Q(t)
- 内部変数
  - 端子電圧U2(t)
  - 端子電流I2(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tf
      - 依存関係はPeukertの式で表される

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

» 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I2*に対する容量Q0*
  - 放電電流が異なると容量も変化する
    - 非線形性

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

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

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

- 修正Peukert式
  - Kc: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Q0 (Ah)
    - 放電電流I0(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Q0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

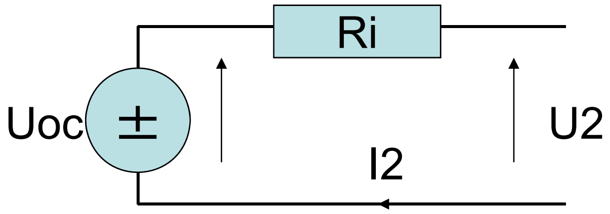
$$\dot{Q}(t)=-\eta_c I_2(t)$$

      - ηc: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)Uoc
    - 内部抵抗Ri
  - 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Uoc
    - 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
- k1,k2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Ri

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

- オーム性抵抗Ro
  - 電解質・電極・端子間接続を直列した成分
- 電荷移動抵抗Rct
  - 電極反応における電荷移動に関する成分
- 拡散・濃度抵抗Rd
  - 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Ri
  - 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
- 端子電圧の内部変数の電流I2を消去

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

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

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

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

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

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

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I2を消去

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

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

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

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

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

二次電池の準定常モデル12 端子電圧と入力電力の関係

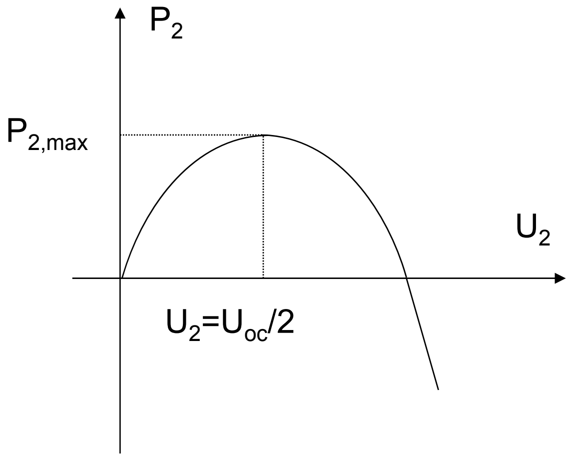
- 放電時の条件

$$P_2(t) > 0$$

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

  – 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

$$= \frac{-2U_2(t) + U_{oc}(t)}{R_i(t)} = 0 \qquad U_{oc}(t) = 2U_2(t)$$

  – 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

$$U_{2,P}(t) = \frac{U_{oc}(t)}{2}$$

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

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

$$U_2 \in \left(U_{2,\min}, U_{2,\max}\right)$$

$U_{2,\min} > U_{2,P}$ 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)

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

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