エネルギーシステム・要素論
第6回　電池4
燃料電池および
二次電池のモデル化

平成27年1月13日

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
  - 最近は中韓にやられてる
- 小容量機器から大容量機器へ

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

反応　　放電 → ←　充電

負極　$VO^{2+}+H_2O \Leftrightarrow VO_2^{+}+2H^{+}+e^{-}$

正極　$V^{3+}+e^{-} \Leftrightarrow V^{2+}$

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・硫黄が溶融状態で動作
- 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℃）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℃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

放電 → ← 充電

反応

負極 $2Na \Leftrightarrow 2Na^{+} + 2e^{-}$

正極 $5S + 2Na^{+} + 2e^{-} \Leftrightarrow Na_2S_5$

燃料電池

- 特長
  - 燃料と酸化剤を供給し電力を取り出す化学電池
  - 化学エネルギーから電気エネルギーへの直接変換
    - 発電効率が高い
  - 騒音や振動少ない
- 種類
  - 固体高分子形燃料電池 (PEFC)
  - アルカリ電解質形燃料電池(AFC)
  - リン酸形燃料電池 (PAFC)
  - 溶融炭酸塩形燃料電池 (MCFC)
  - 固体酸化物形燃料電池 (SOFC)

固体高分子形燃料電池 (PEFC)

- 燃料極（負極）、固体高分子膜（電解質）、空気極（正極）を一体化した膜／電極接合体を、反応ガスの供給流路を形成するバイポーラプレートで挟んだ単セルを積層し，直列接続したセルスタックで発電
- 燃料極反応　$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$(プロトンと電子に分解)
- 空気極反応　$4H^+ + O_2 + 4e^- \rightarrow 2H_2O$(水を生成)
- 固体高分子膜　燃料極で生成したプロトンを空気極へ移動
- 水を使用するため0℃以下、または100℃以上での使用が困難
- 電極触媒(白金)使用 CO被毒
  - 改質器
    - 都市ガス
      - 発電効率30数％
      - 発電と熱供給を併せた総合熱効率80％程度
    - ガソリン
    - メタノール
      - 直接メタノール方式(DMFC)
      - メタノール改質方式

アルカリ電解質形燃料電池(AFC)

- アルカリ電解液を電極間のセパレータにしみこませてセルを構成
- 構造が簡単
- 安価な電極触媒(ニッケル酸化物等)
- 燃料に炭化水素が混入していると劣化
- 酸化剤に高純度の酸素を必要
- アポロ計画で使用

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)

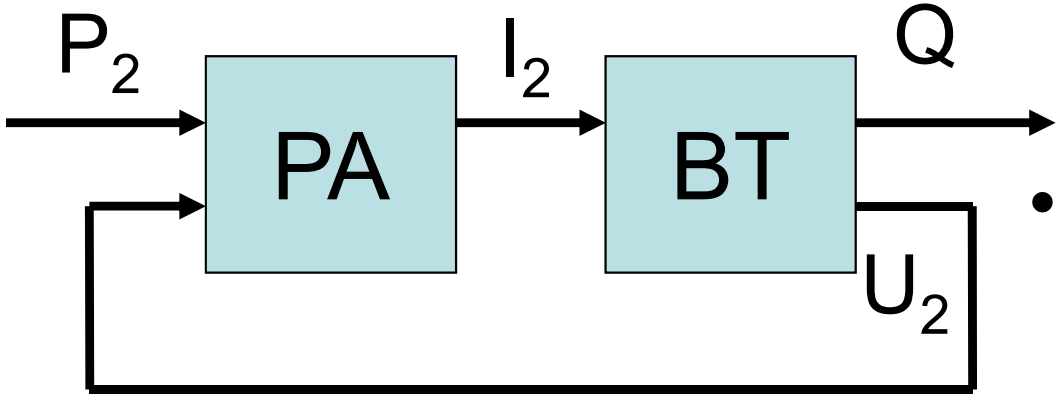
- 火力発電所の代替用途
- 白金触媒を用いない内部改質方式
  - 水素イオン(H+)の代わりに炭酸イオン(CO_3^{2-})を用いる
- 電解質　溶融炭酸塩（炭酸リチウム、炭酸カリウム）
- 燃料　水素，天然ガス，石炭ガス
- 動作温度　600℃～700℃程度
- 発電効率　約45%LHV
- 燃料極側排ガスの二酸化炭素濃度は80%程度
  - CO_2回収

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

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

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