

電池の数学的モデルについて

あらましとシミュレーションによる
デモンストレーション

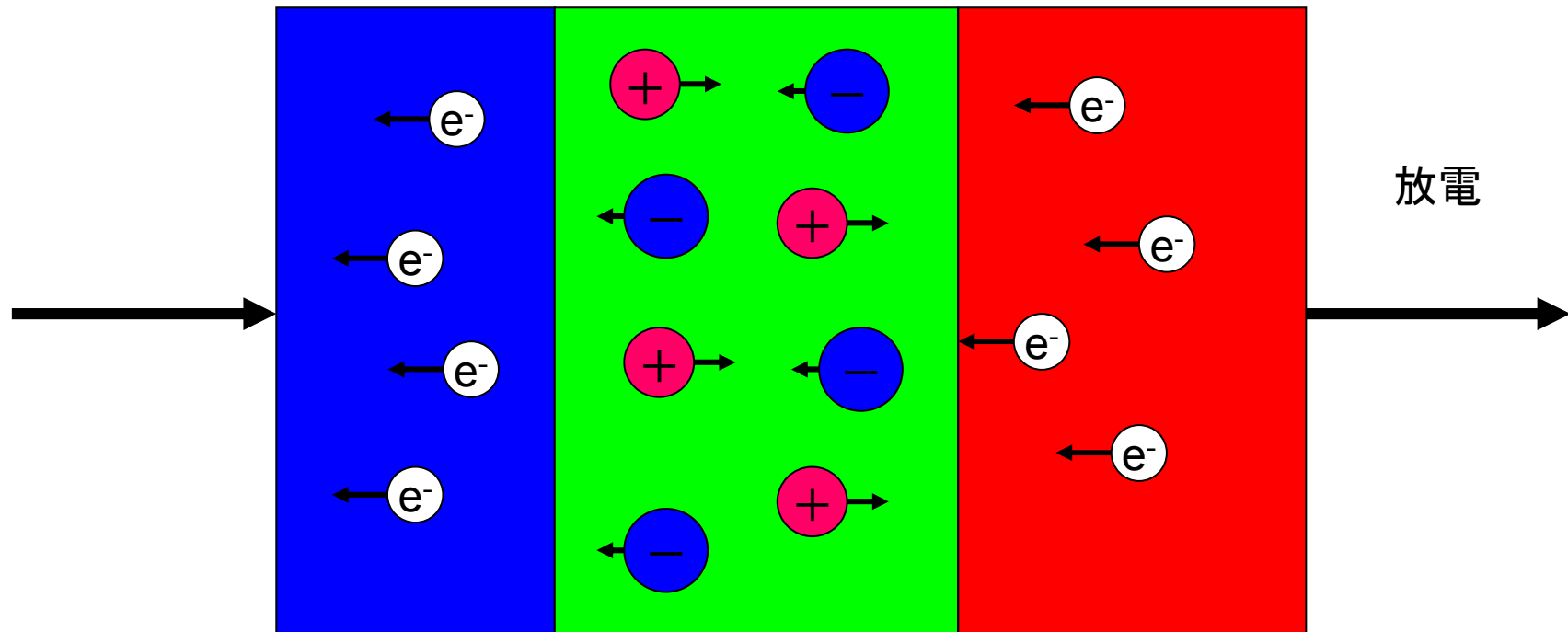
1. 電池の構成(均一な電極の場合)

構成要素

負極

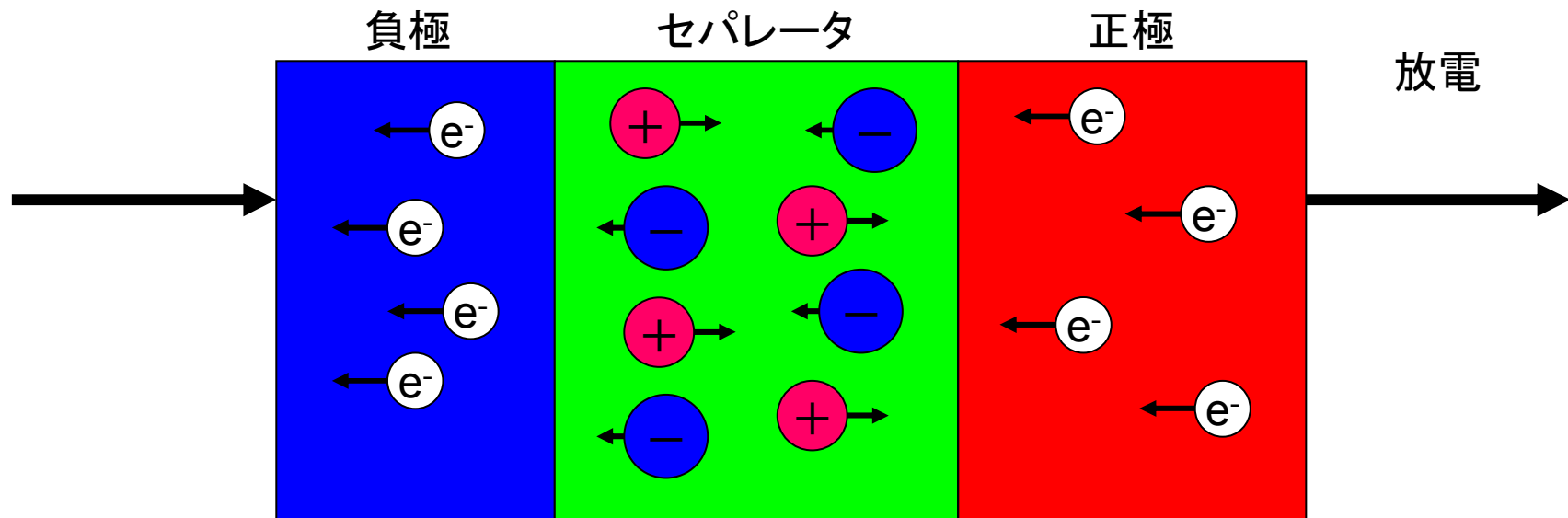
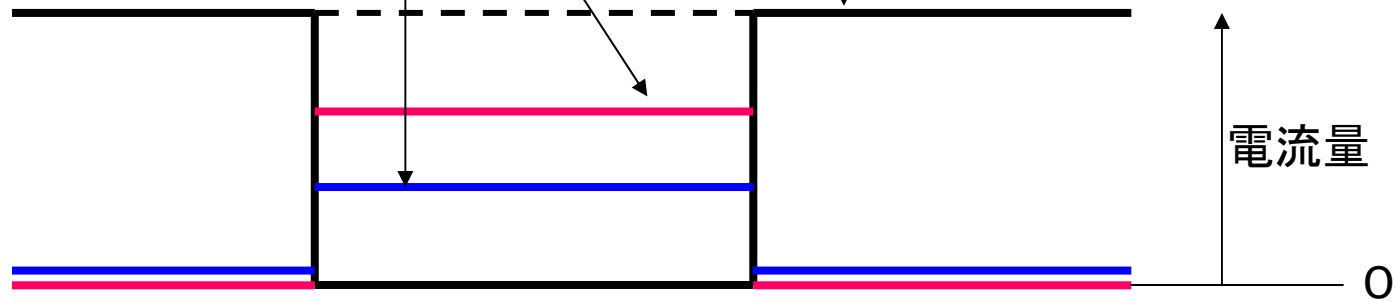
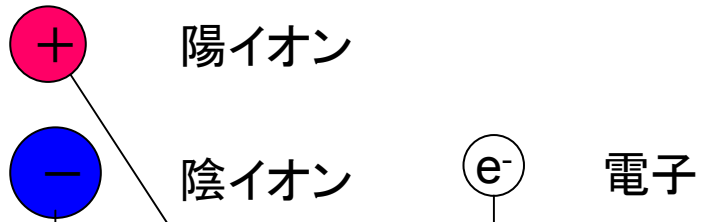
セパレータ

正極



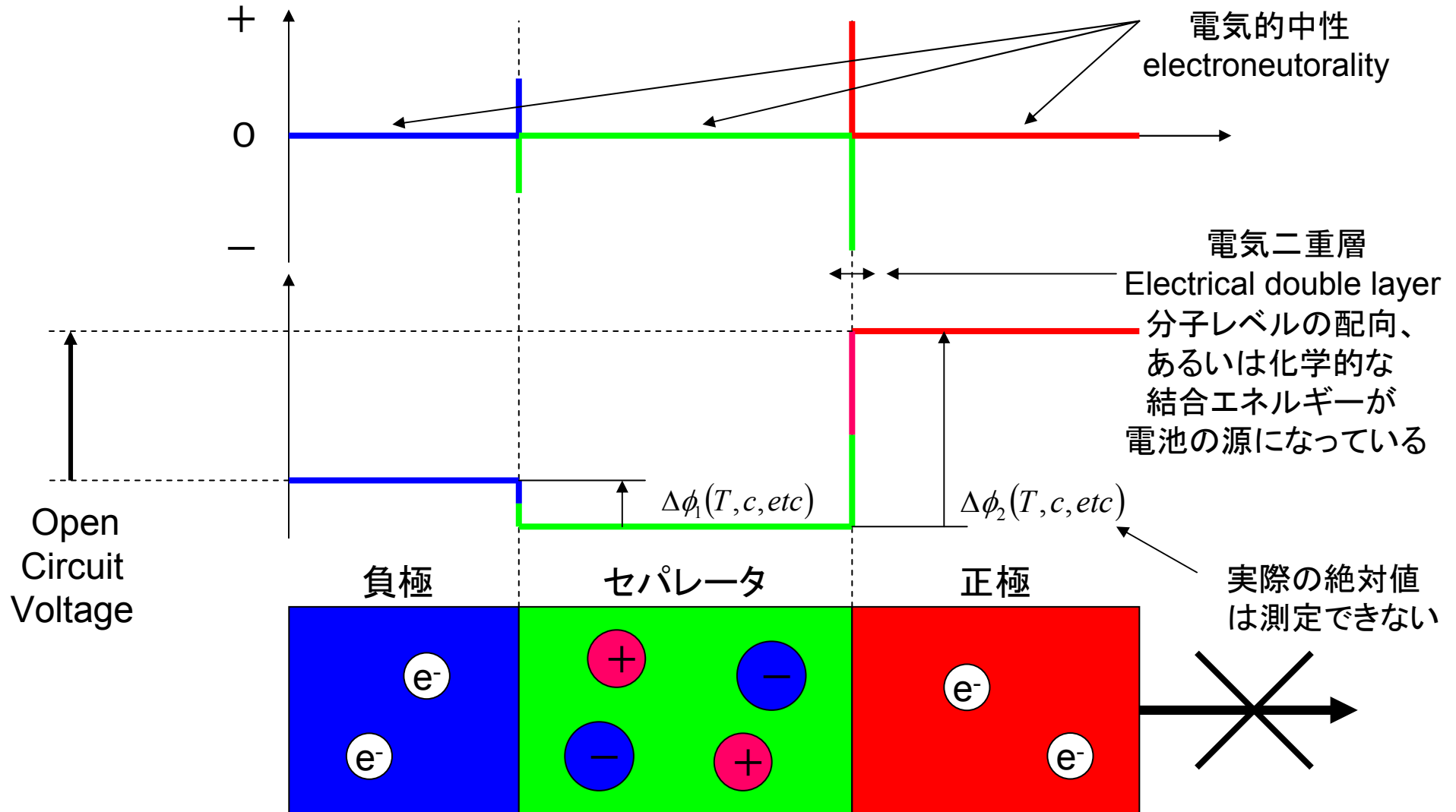
電気を運ぶもの

電気を運ぶもの

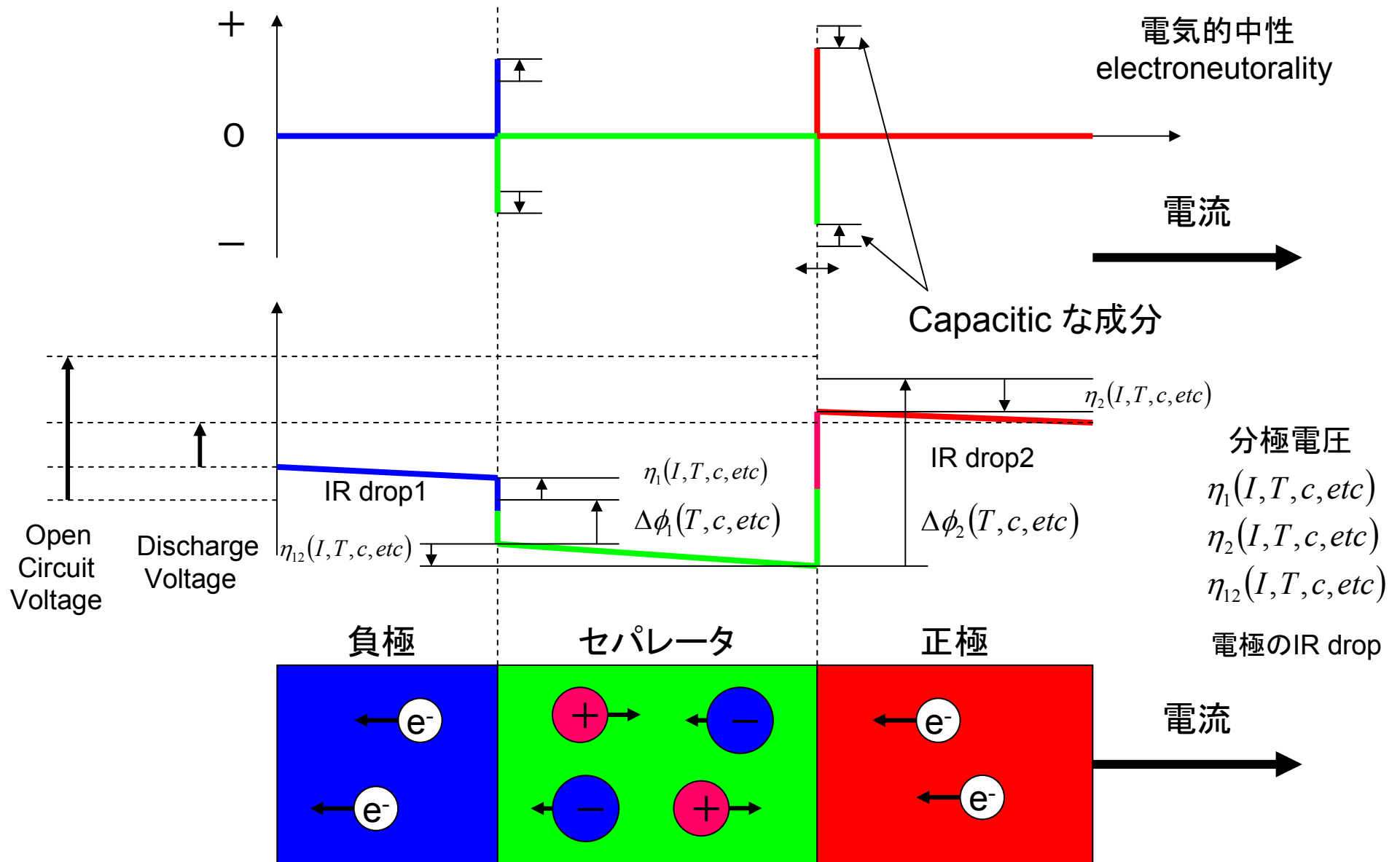


電荷と静電ポテンシャルの分布 (電流が流れていないとき)

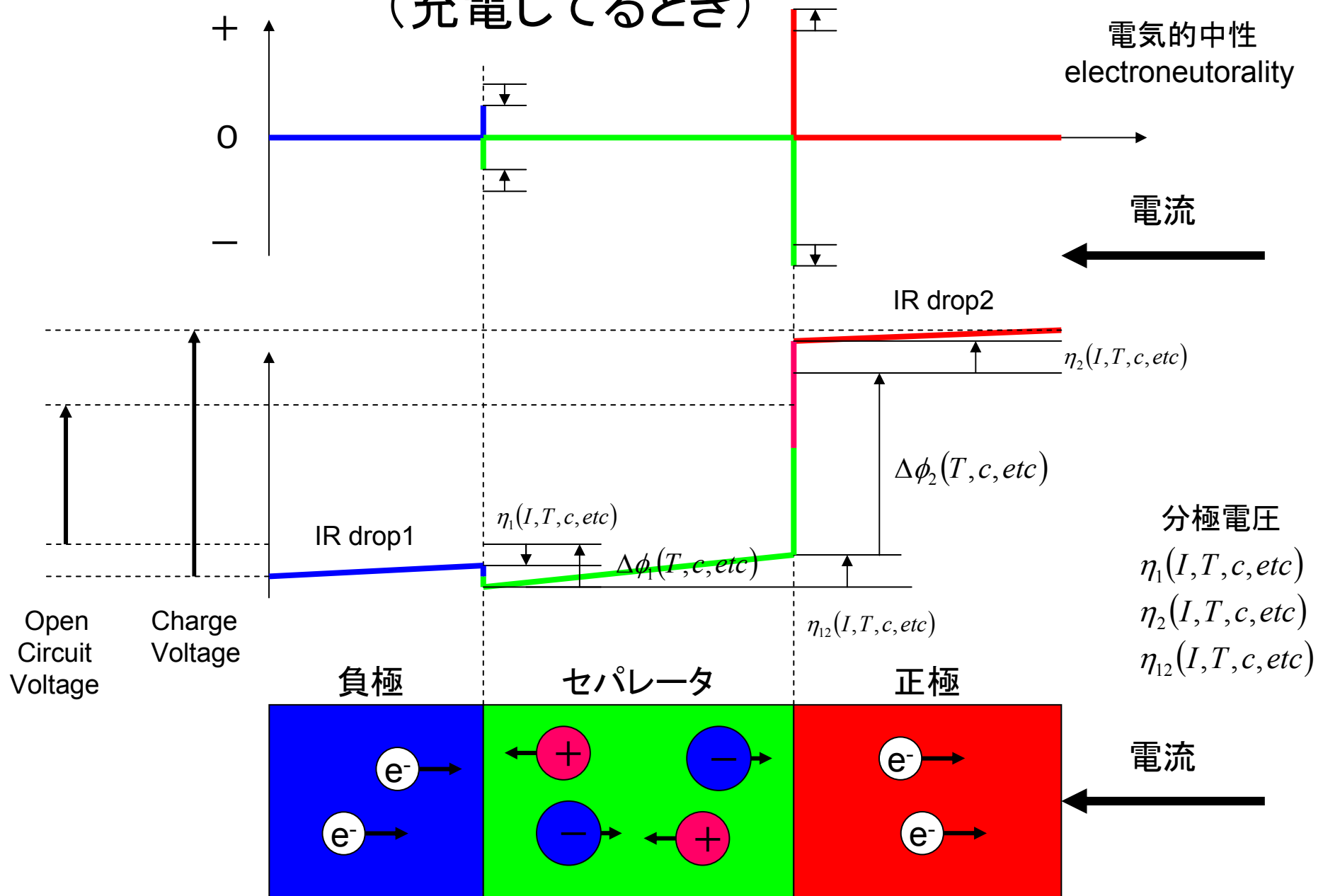
特定の理想的な場合に。思考実験として。電位に関する詳細についてはひとまず棚上げ。



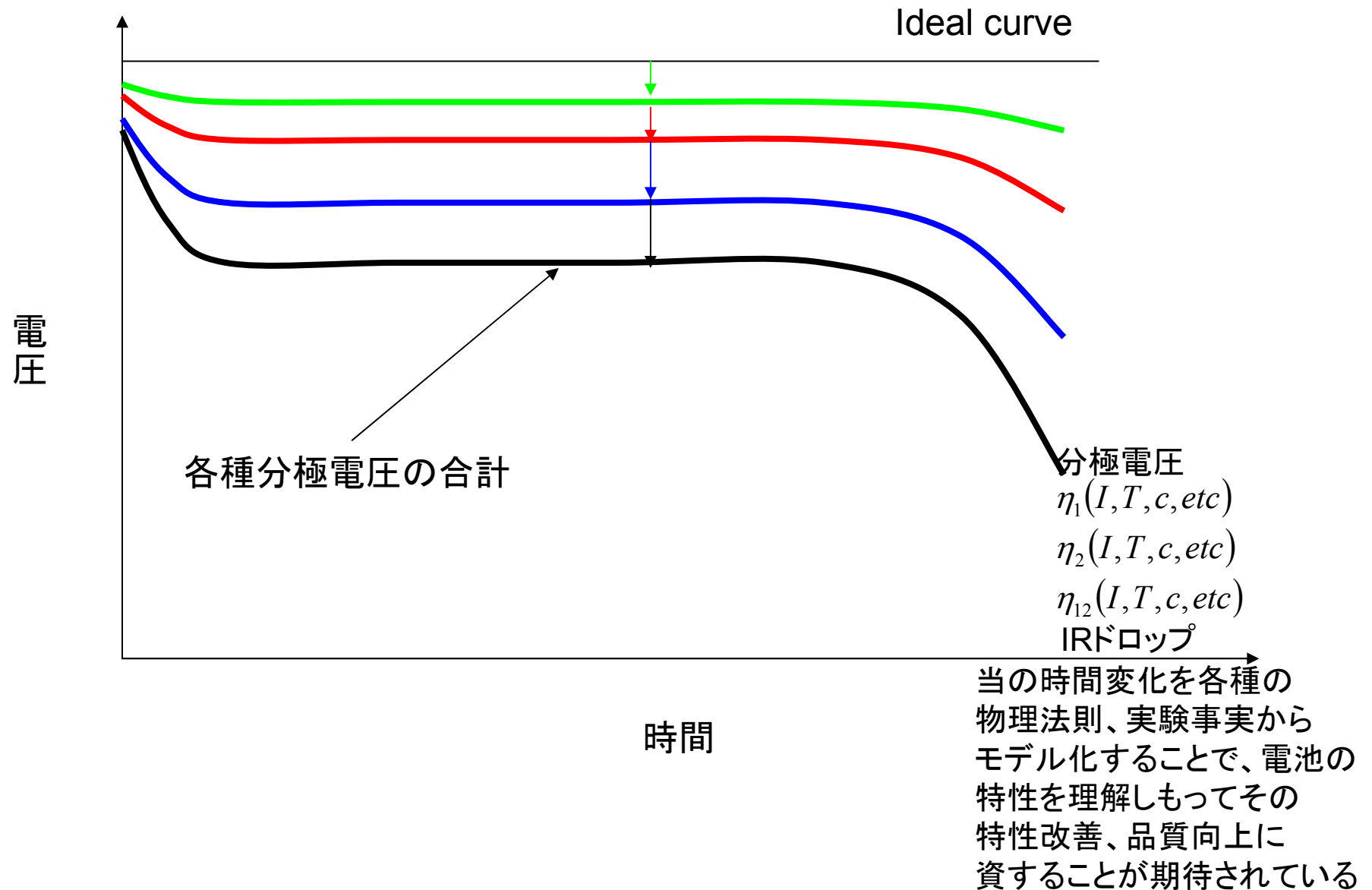
電荷と静電ポテンシャルの分布 (放電してるとき)



電荷と静電ポテンシャルの分布 (充電してるとき)



定電流放電

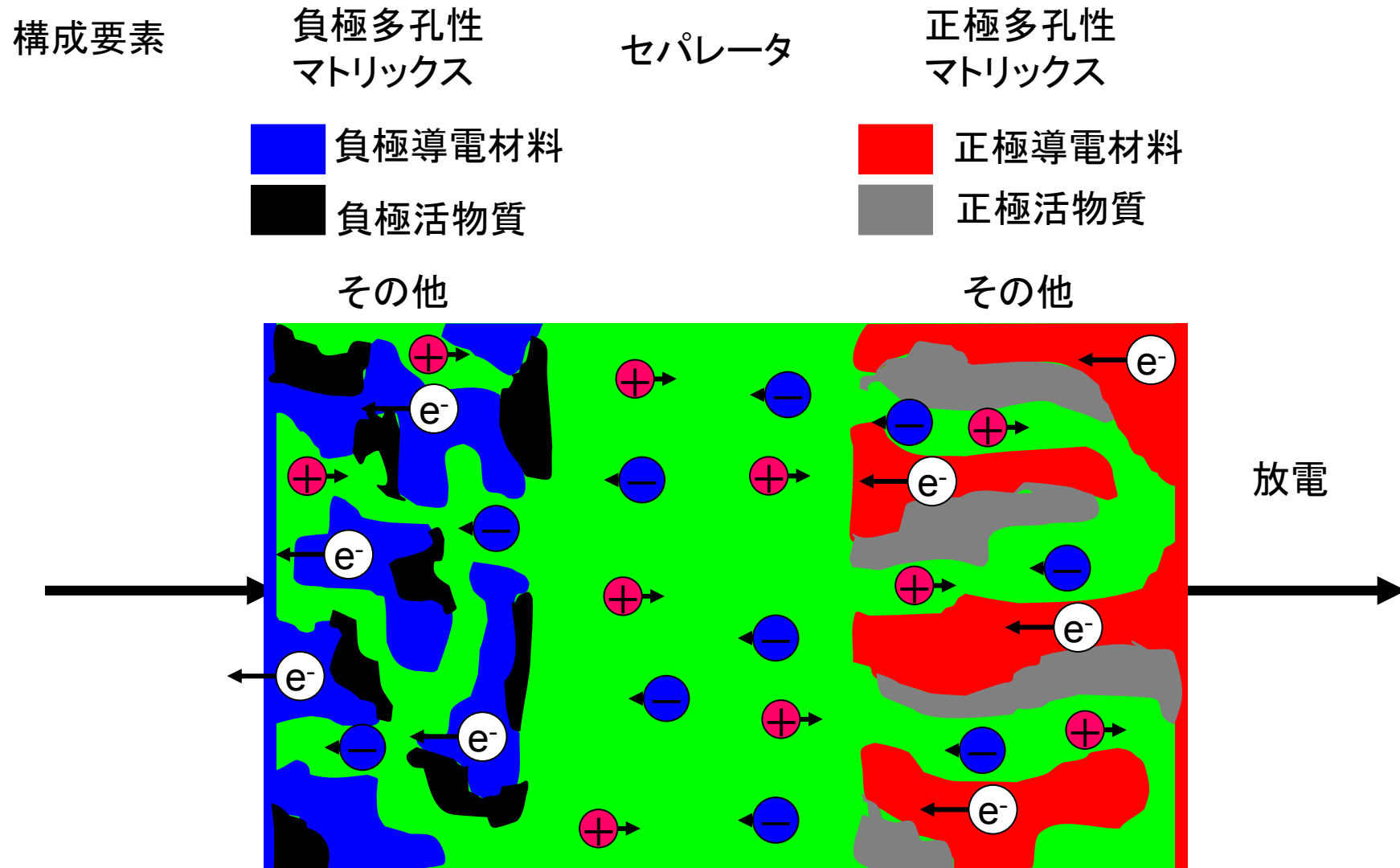


ここまでの議論で重要な Electrochemistryの要素

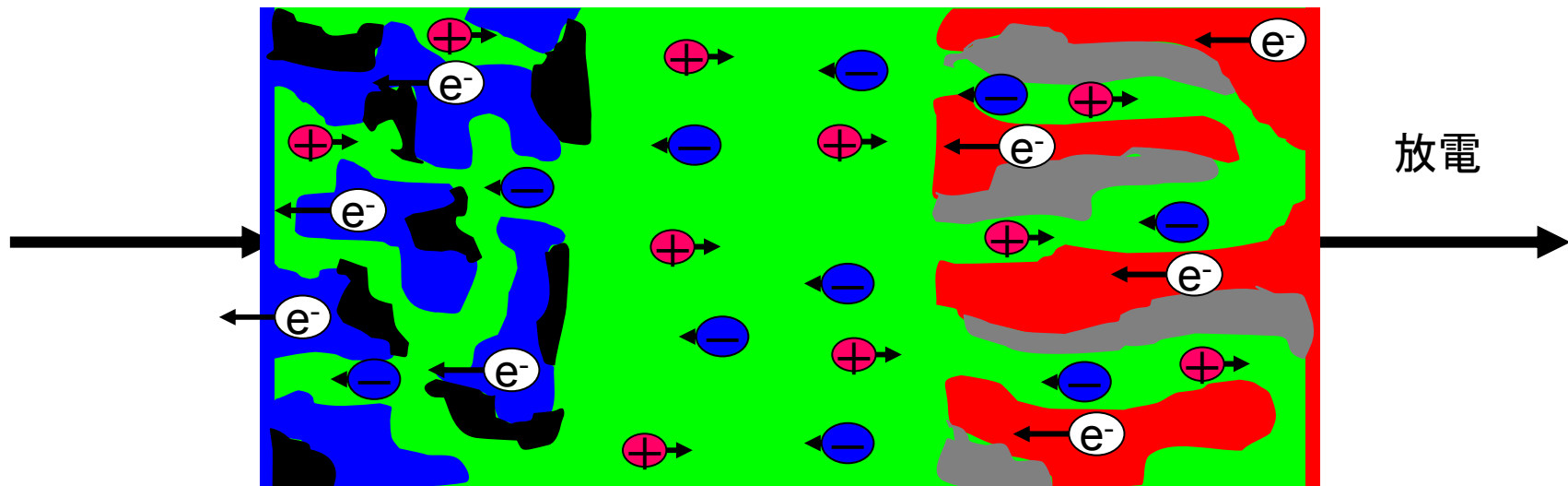
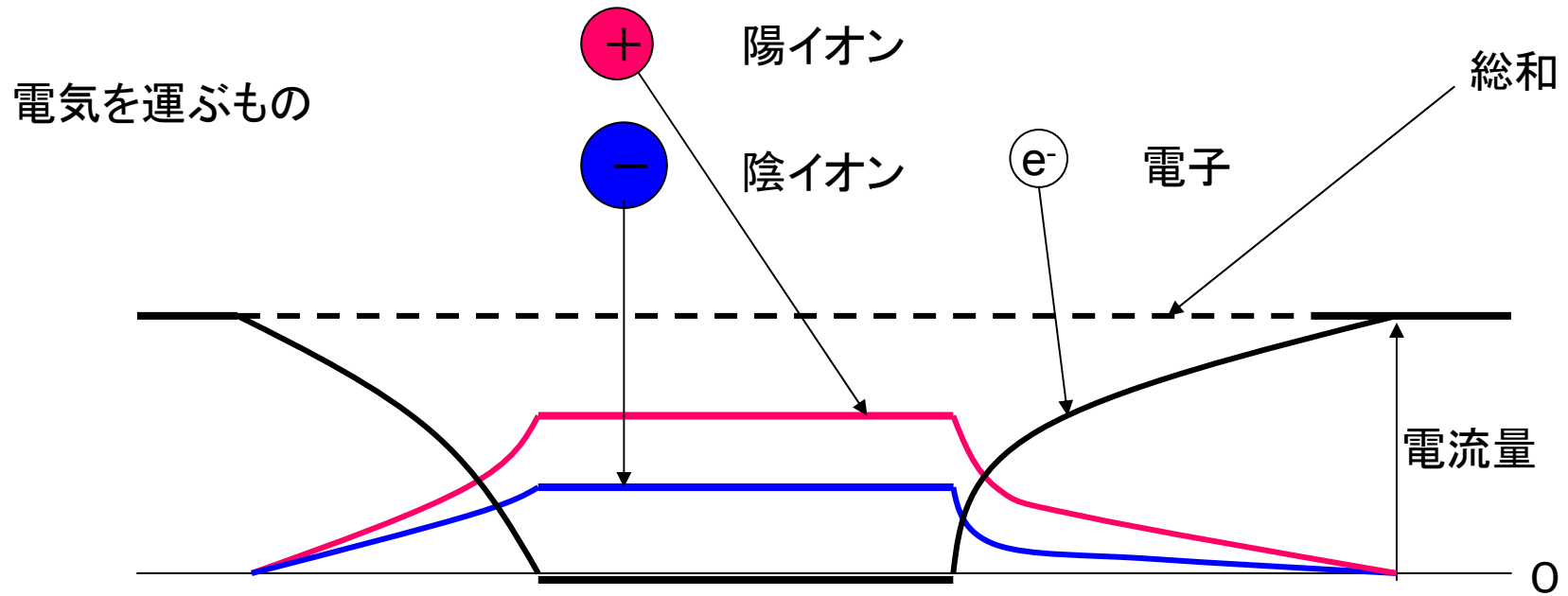
- 電極、電解質界面の熱平衡力学（平衡電位）
- 電極、電解質界面における動力学（分極電圧）
- 電極の電子伝導性（IRドロップ）
- 電解質のイオン伝導性（濃度分極etc）

2. 電池の構成(複合電極の場合)

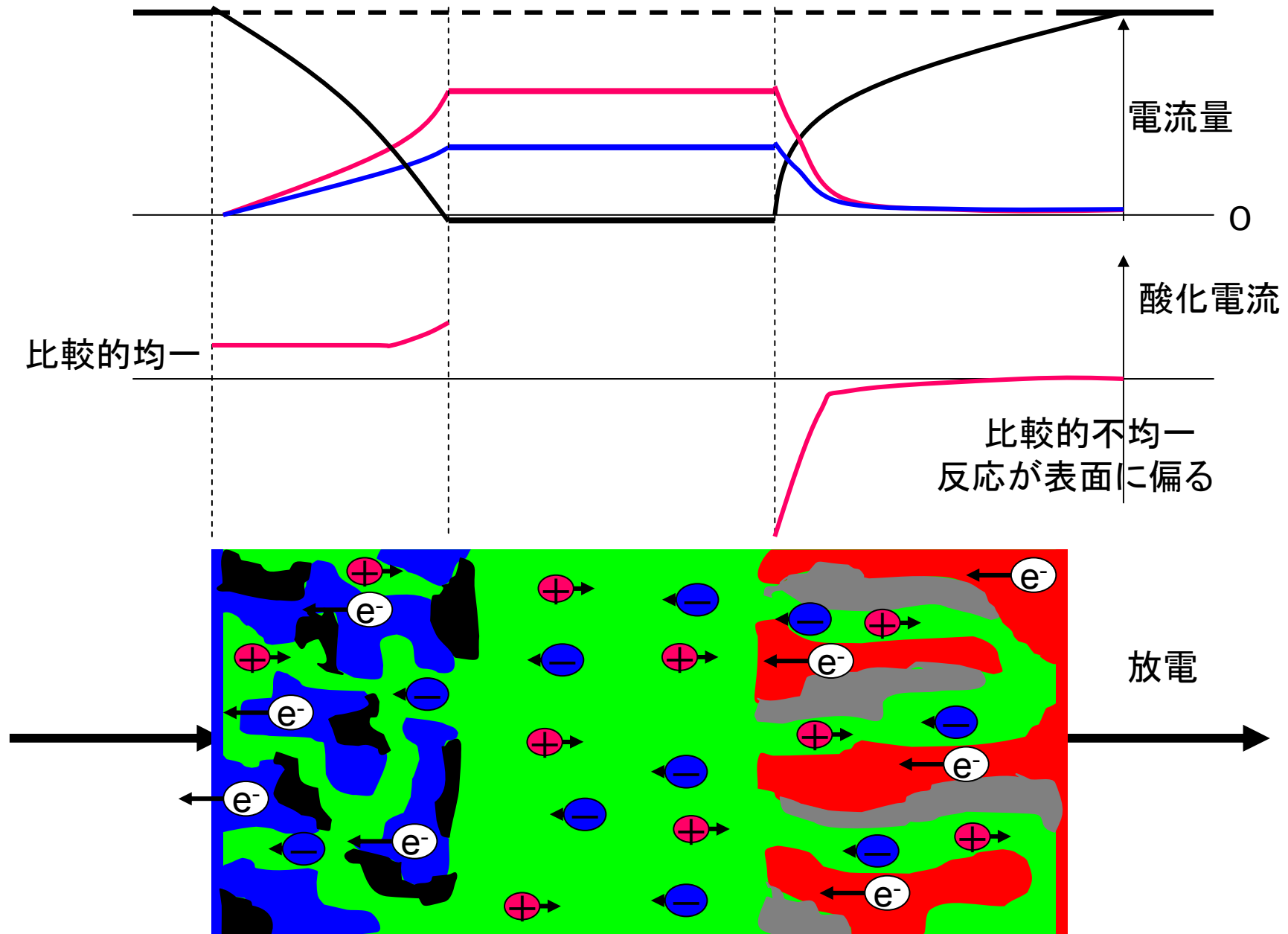
ほとんどの実際の電池



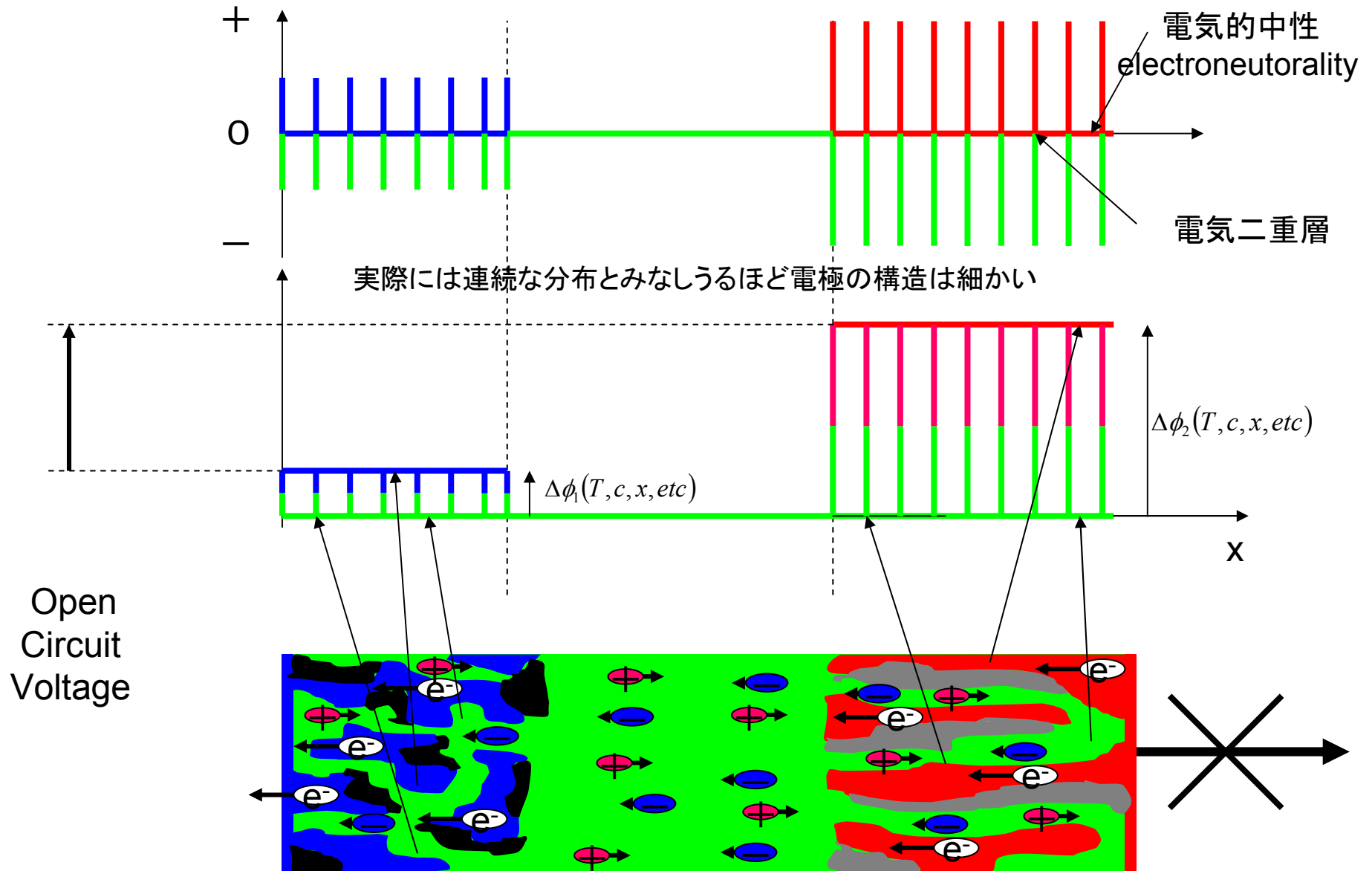
電気を運ぶもの



電流分布とRedOx反応の不均一が生じる

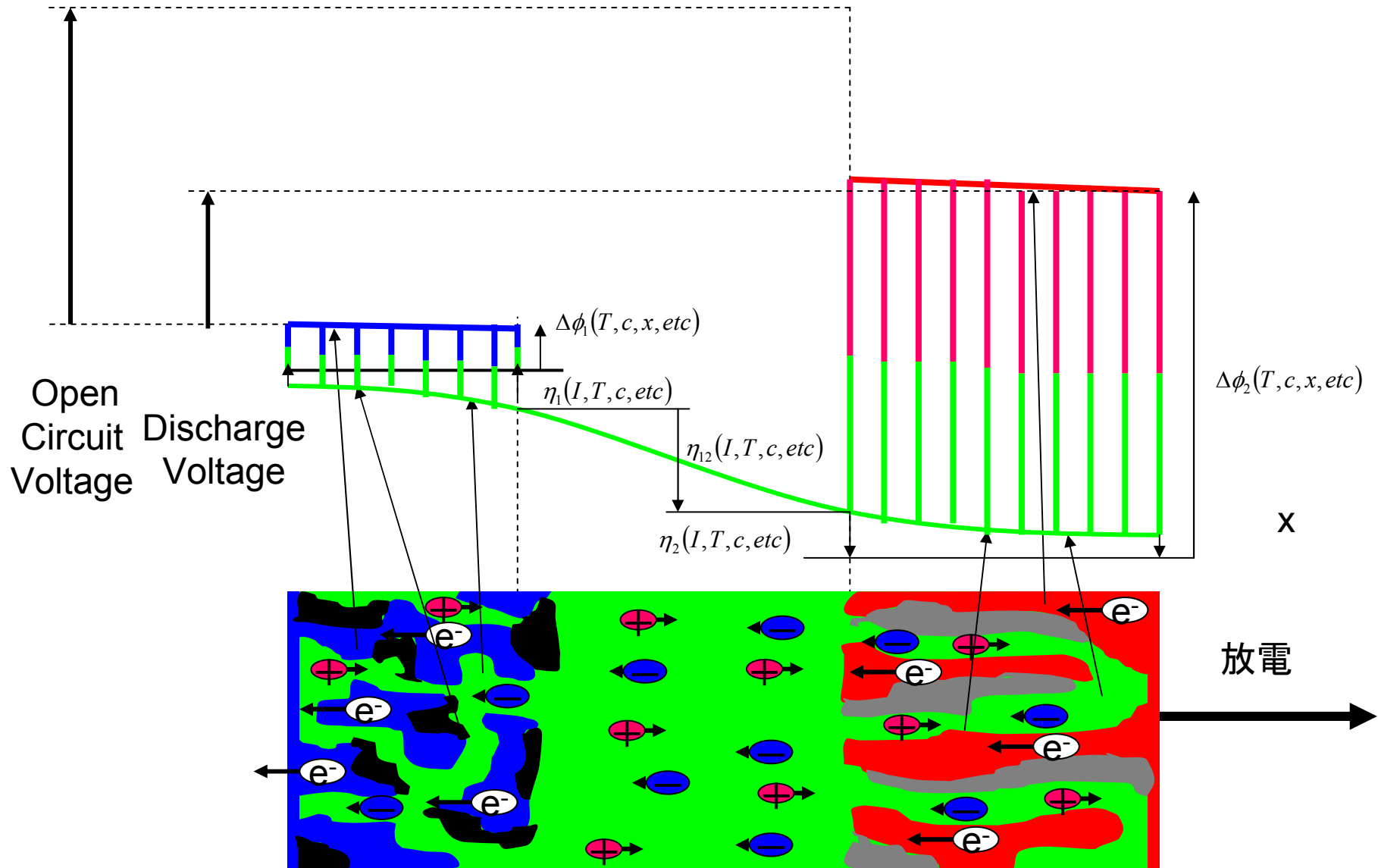


電荷と静電ポテンシャルの分布 (電流が流れていないとき)



静電ポテンシャルの分布 (放電してるとき)

実際には連続分布とみなしうるほど電極の構造は細かい



Porosity (電極における空孔の占める体積の割合) の分布の一例(放電前)

電子を運ぶために必要

正極導電物質

正極活物質

一般に電子
導電性が低い
電位をとるため
に必要

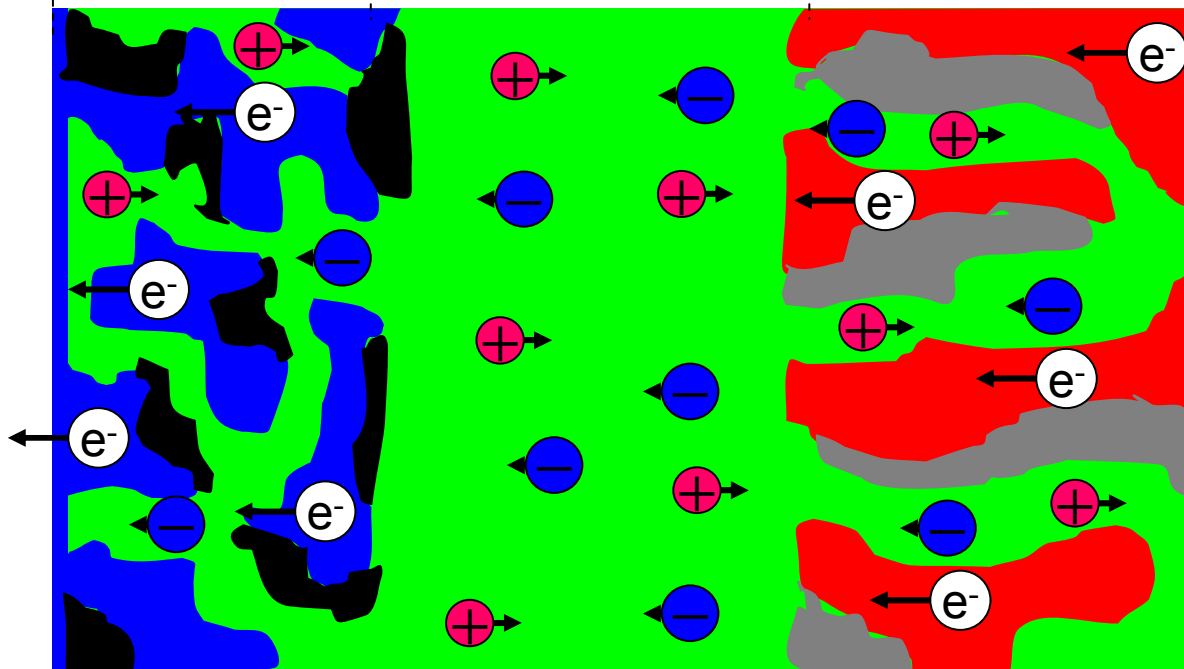
電解相

正極導電物質

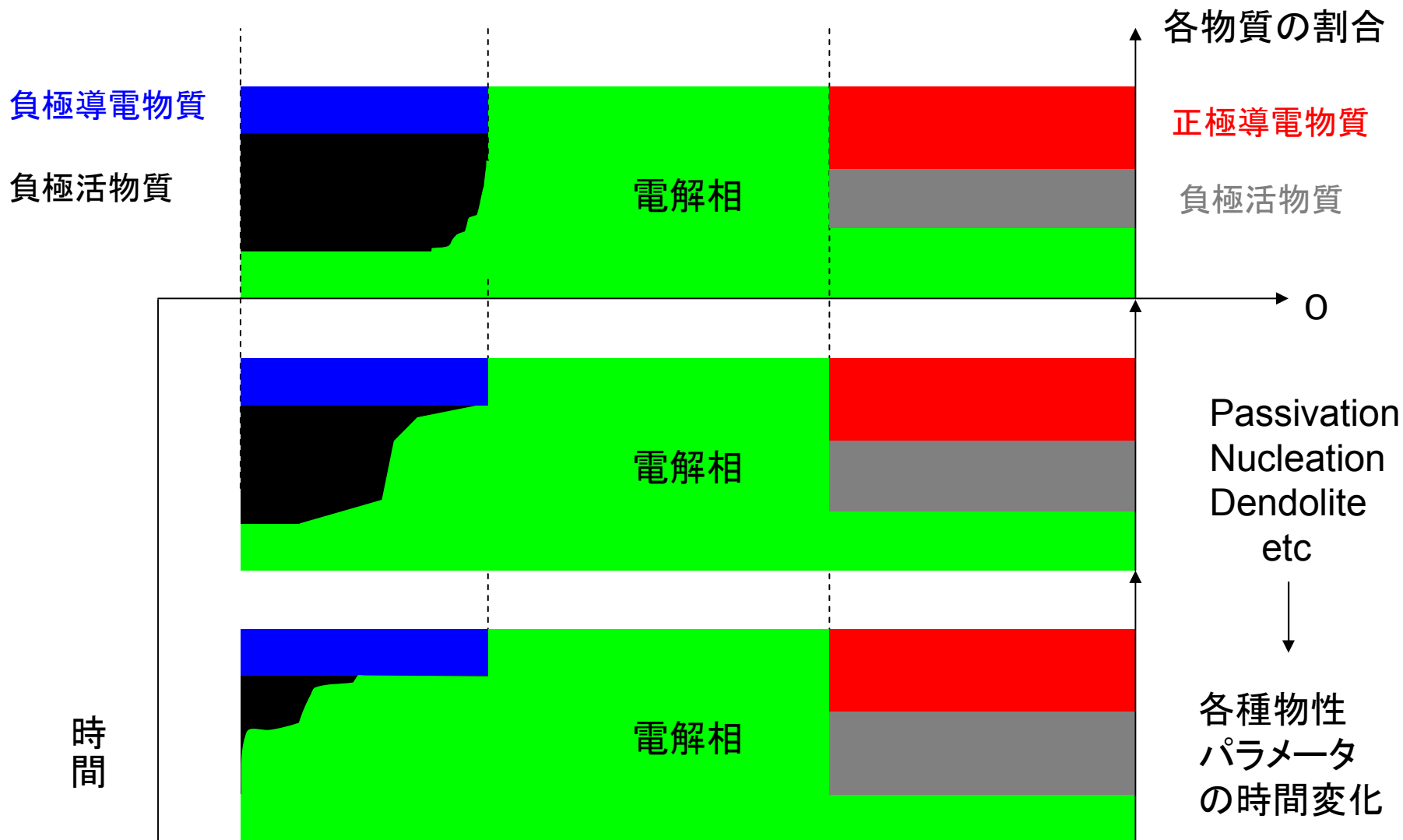
負極活物質

0

各物質の割合



Porosity (電極における空孔の占める体積の割合) の分布の時間変化(放電)



電極反応に伴う電極内のモフォロジー変化、反応有効面積の変化
それにとともなう導電性等、各種物性パラメータの変化をとりいれる。

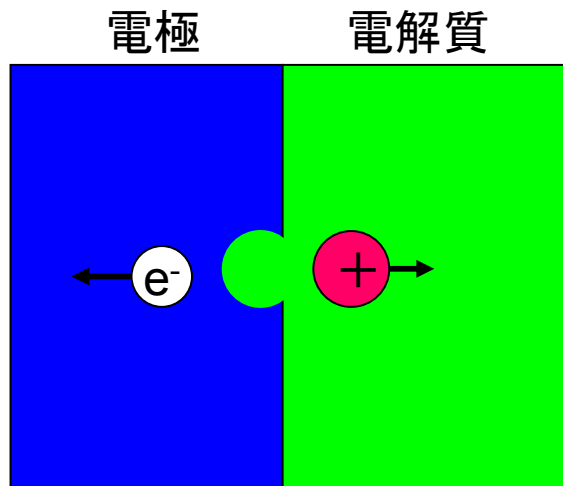
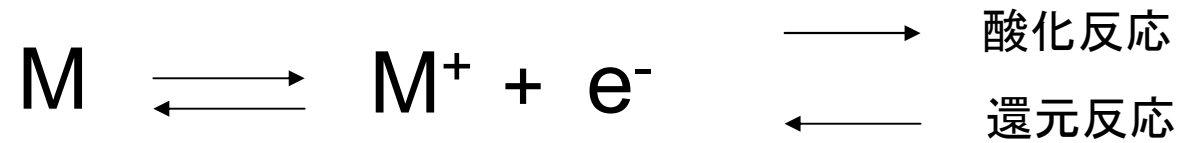
重要な課題

- 多孔質マトリックスのモフォロジー変化のモデル化（活物質の核形成、核成長、それとの導電材料との関係）
- 上記モフォロジー変化に伴う、反応の有効面積の変化、passivationの影響。
- 多孔質マトリックス内の電子の輸送(Tortuosity)。導電材と活物質の割合による影響など。
- 多孔質電解質内のイオンの輸送(Tortuosity)

弊社にできること

- Masao Sudohの論文の実装
- 高度なアルゴリズムによるパラメータの最適化
- 2次元化、3次元化、計算の並列化

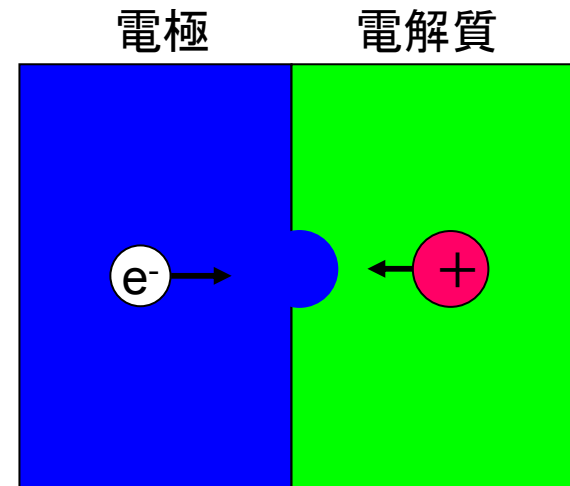
付録1 Electrode kineticsの復習



酸化反応



電流



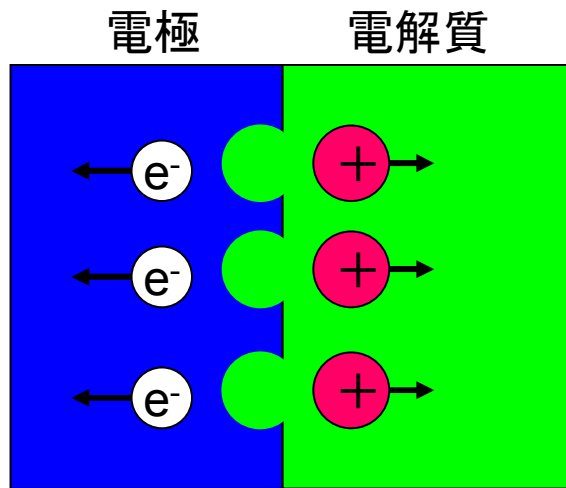
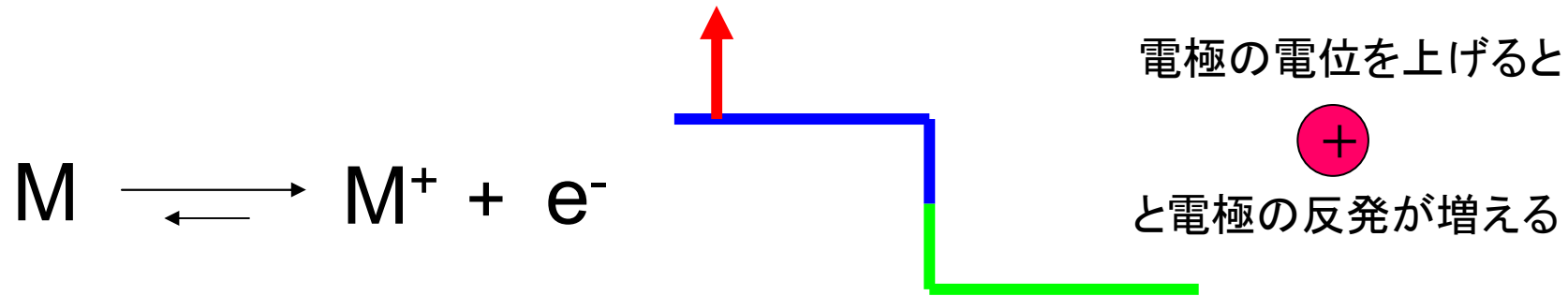
還元反応



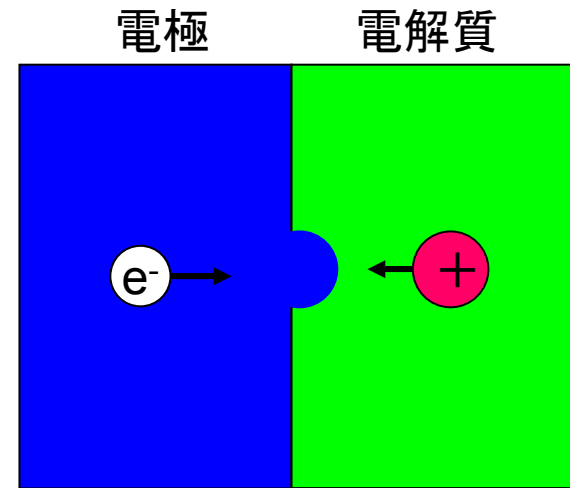
電流

両方が同時に起こっている

電極の電位を上げてみる

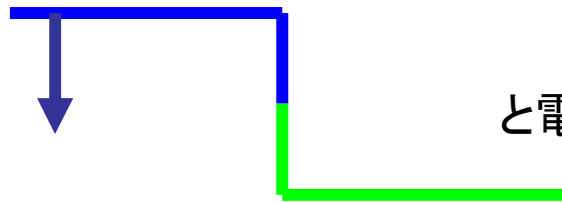


酸化反応
電流 → 増える



還元反応
電流 ← 減る

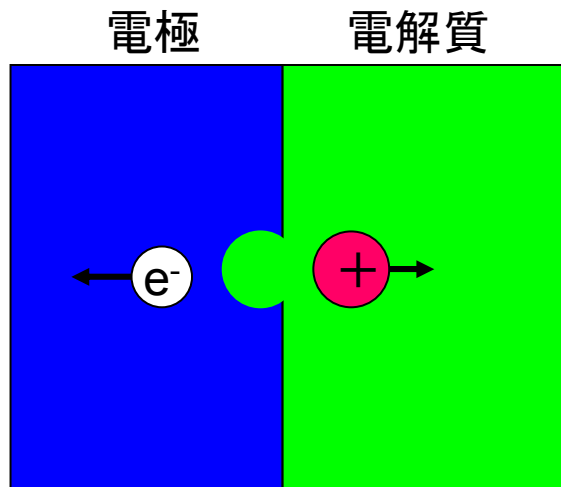
電極の電位を下げしてみる



電極の電位を上げると



と電極の引力が増える

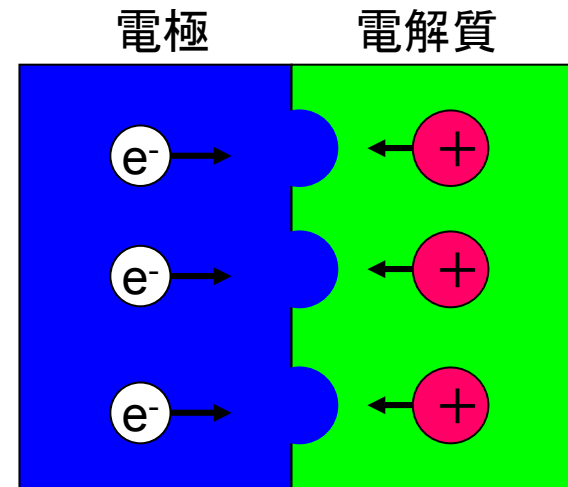


酸化反応



電流

減る



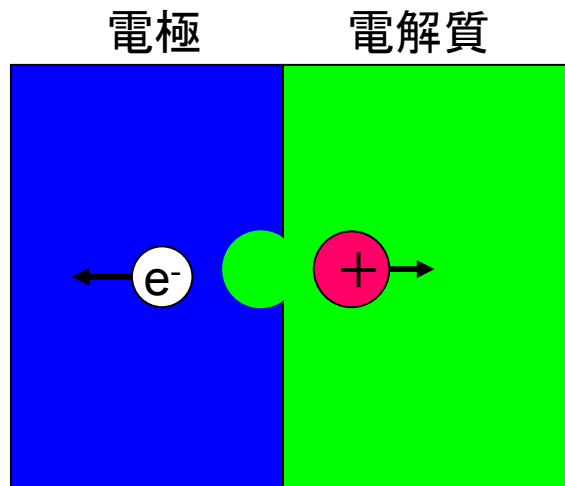
還元反応



電流

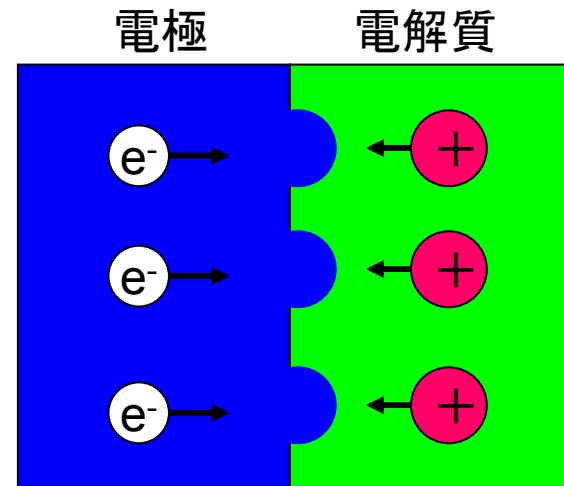
増える

⊕ の濃度を増やしてみる



酸化反応
→
電流

減るもしくは
変わらない



還元反応
←
電流 増える

減らすと逆の効果が出る

平衡電位 $\Delta\phi(T, c, etc)$

適当に電位を上げ下げしてちょうど酸化電流と還元電流の大きさが等しくなって見かけ上電流が流れなくなったときの電極の電位

Nernst equation

$$E_e = E_C^0 + \frac{RT}{F} \ln[M^+]$$

Over potential $\eta(I, T, c, \text{etc})$

ある電流が流れるときの平衡電位からのずれ

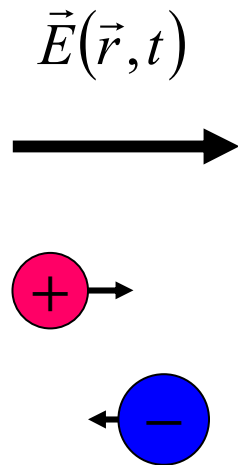
Butler-Volmer equation

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{(1-\alpha)F}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} \eta\right) \right]$$

付録2 電解質内のイオン輸送について

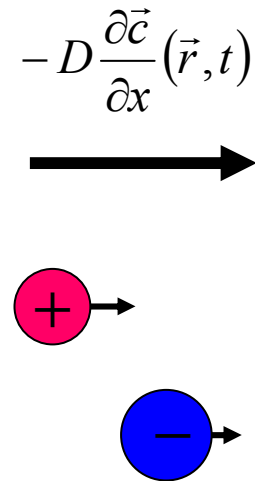
Dilute solution theory (例えば“Electrochemical systems” by J.Newman)
今回のモデルは電池の応用には向かないけど頻繁に使用される概念の紹介のために用います。

電場による輸送



陽イオンと
陰イオンは
反対方向へ

拡散による輸送



陽イオンも
陰イオンも
同じ方向に
寄与する

electroneutrality

$$c = c^+ = c^-$$

実際には
熱振動してる

ある定常解について (陽イオンのみが電極反応に寄与するとき)

Under dilute solution theory

